Untersuchungen zur Thermodynamik des Lösungsgleichgewichts tetraedrischer Dithiophosphinato-Komplexe

Alfred Mamsch

1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538105_0002

UNTERSUCHUNGEN ZUR THERMODYNAMIK DES LÖSUNGSGLEICH-GEWICHTS TETRAEDRISCHER DITHIOPHOSPHINATO-KOMPLEXE

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Diplom-Chemiker ALFRED MAMSCH

aus Amsterdam

Düsseldorf 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. W. Kuchen

Korreferent: Prof. Dr. E. Baumgarten

Tag der mündlichen Prüfung: 13.2.1981

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kuchen

ausgeführt.

Für die Themenstellung, seine großzügige persönliche Unterstützung und viele lehrreiche Diskussionen schulde ich ihm großen Dank.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung und Problemstellung 1

2. Theoretische Grundlagen 13

2.1 Voraussetzungen und Benennungen 14

2.2 Berechnung eines reines Dimerengleichgewichts 17

2.3 Die Bestimmung der maximalen Zähligkeit 21

2.3.1 Die lineare Polymerisation 22

2.3.2 Das reine Trimerengleichgewicht 25

2.3.3 Das gemischte Trimerengleichgewicht 26

2.3.4 Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_{12} und K_{13} aus experimentellen Meßwerten durch das Programm AIOLOS 29

2.3.5 Der Fremdanteil Ξ im Lösungsgleichgewicht 34

2.4 Der Aktivitätskoeffizient γ 35

3. Meßergebnisse

3.1 Vorbemerkungen

3.1.1 Erläuterungen zum Rechnerausdruck 37

3.1.2 Temperaturkorrektur der Konzentration c_o 38

3.1.3 Fehlerfortpflanzung bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten und die Gewichtung der K_{12i} 38

3.1.4 Der „Kurvenausgleich" 43

3.2 Die Auswahl der Lösungsmittel 44

3.3 Die Variation der Zentralatome:

Vergleich zwischen Zn, Cd und Hg(II) 47

3.4 Der Nachweis der reinen Dimerisation und des konstanten Aktivitätskoeffizienten $\gamma = 1$:

3.4.1 Der Fremdanteil Ξ im Lösungsgleichgewicht des $(Et_2PS_2)_2Cd$ $(CHCl_3)$ 51

3.4.2 Der Fremdanteil Ξ im Lösungsgleichgewicht des $(Et_2PS_2)_2Zn$ $(CHCl_3)$ 53

3.5 Die Variation der Temperatur und Ermittlung der Werte: ΔH^o, ΔG^o und ΔS^o

3.5.1 Assoziationskurven des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol 54

3.5.2 Der Fremdanteil Ξ im Lösungsgleichgewicht des $(Et_2PS_2)_2Zn$ (Toluol) 6o

3.5.3 Der „Feldausgleich" durch das Programm TALOS:

3.5.3.1 Grundlagen 61

3.5.3.2 Fehlerrechnung 61

3.5.4 $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol: ΔH^o, ΔG^o und ΔS^o

3.5.4.1 Der Rechnerausdruck von TALOS 65

3.5.4.2 Die „ARRHENIUS-Gerade" 66

3.6 Die Variation des Lösungsmittels:

3.6.1 Die Energetik des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Benzol 68

3.6.2 Die Energetik des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in $CHCl_3$ 72

3.7 Die Variation des Restes R im Liganden:

Die Energetik des $[(n\text{-}Pr)_2PS_2]_2Zn$ in $CHCl_3$ 77

3.8 Zusammenfassung der thermodynamischen Werte 82

3.9 Kalorische Vergleichsmessungen 85

3.1o $^{31}P\{^{1}H\}$-DNMR-Spektren 89

3.11 Die Röntgenstrukturanalyse des $[(n\text{-}Pr)_2PS_2]_2Zn$ 1o3

4. Diskussion

4.1 Die Triebkräfte der Gleichgewichtsreaktion 1o8

4.2 Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus 114

4.3 Die Simulation der Kernresonanzspektren 122

4.4 Vereinfachtes Energieschema der Reaktion 135

5. Die „dynamische" Dampfdruckosmometrie 137

6. Zusammenfassung 149

7. Literaturverzeichnis 152

Anhang

1. Einleitung und Problemstellung

Die einbasigen Dithiophosphinsäuren $R_2P(S)SH$ (R = organischer Rest) reagieren als zweizähnige Chelatbildner mit vielen Metallionen zu Komplexverbindungen des Typs

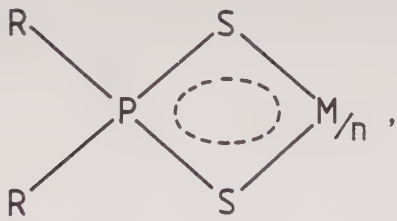


Abb. 1

die sich zum größten Teil recht gut in organischen Solventien lösen [1].

Ihre Darstellung ist auf vielerlei Wegen möglich:
Neben der Umsetzung der Metallhalogenide mit den Alkalisalzen der Dithiophosphinsäuren [2] oder ihren Silylestern [3] gibt es z.B. die Umchelatisierung von Metallacetylacetonaten [4] und neuerdings die Reaktion von Metallcarbonylen mit Disulfanen des Typs $R_2P(S)-S-S-P(S)R_2$ [5].

Einige dieser Komplexe neigen zur „Assoziation", insbesondere, wenn die Zentralatome zur zweiten Nebengruppe des Perioden-

systems (Zn, Cd, Hg) gehören. Derartige (tetraedrische) Dithiophosphinato-Komplexe der allgemeinen Formel $(R_2PS_2)_2M$ weisen in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Aceton, CCl_4 oder $CHCl_3$, eine höhere Zahlenmittelmolmasse *) auf, als ihrer Formel $(R_2PS_2)_2M$ entspricht.

Diese, zunächst mit dem allgemein gehaltenen Terminus „Assoziation" bezeichnete Erscheinung beobachteten zuerst KUCHEN, METTEN und JUDAT (6) bei der kryoskopischen Untersuchung benzolischer Lösungen der Komplexe $(R_2PS_2)_2M$ ($M = Zn^{II}$, Cd^{II}, Hg^{II}; $R = n\text{-}C_3H_7$, C_2H_5):

Bei starker Verdünnung fanden sie eine dem Monomeren entsprechende Molmasse. Mit dem Gehalt der Lösungen stieg auch der Assoziationsgrad N an, er blieb im zugänglichen Konzentrationsbereich jedoch stets kleiner als N = 2, so daß die Autoren folgendes Gleichgewicht postulierten:

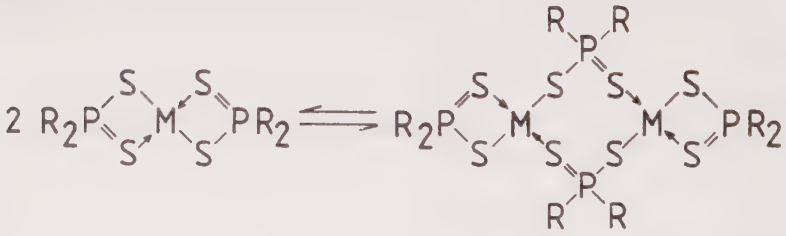


Abb. 2

Wenige Jahre später erhärteten CALLIGARIS, NARDIN und RIPA-

*) Im folgenden, der Kürze halber, mit „Molmasse" bezeichnet. (Alle in dieser Arbeit gemessenen mittleren Molmassen sind Zahlenmittelmolmassen, da sie aufgrund der kolligativen Eigenschaften von Lösungen ermittelt wurden.)

MONTI [7,8] diese Annahme durch die Röntgen-Strukturanalysen der Co^{II}- und Zn^{II}-diethyldithiophosphinate, welche zeigten, daß diese Verbindungen als Dimere gemäß Abb. 2 kristallisieren.

Eine interessante Analogie wird bei den Mono-thiophosphinato-Komplexen $(R_2PSO)_2M$ ($R = C_2H_5$; $M = Co^{II}$, Zn^{II}) beobachtet: KUCHEN und HERTEL [9] fanden bei diesen Verbindungen konzentrationsabhängige Molmassen bis zum 30-fachen Wert des Monomeren. Röntgen-Strukturanalysen der entsprechenden Zn^{II}- und Co^{II}-Komplexe (R = Ph, n-Bu) [10,11] weisen aus, daß im Festkörper lineare Polymere vorliegen, die durch alternierende Einfach- und Dreifach-Brücken der Liganden gebildet werden.

Die gleiche Festkörperstruktur wurde auch bei den Phosphinato-Komplexen $(R_2PO_2)_2M$ dieser Metalle festgestellt [11-15]. Ihre geringe Löslichkeit und der hohe Betrag ihrer Molmassen lassen eine dampfdruckosmometrische Bestimmung des Assoziationsgrades nicht zu [14,16].

Der offenkundige Zusammenhang zwischen der Polymerenstruktur im Festkörper und der geringen Löslichkeit dieser beiden

Stoffklassen legt die Annahme nahe, daß auch in Lösung keine Assoziate (durch VAN DER WAALS-Kräfte), sondern vielmehr Polymere vorliegen. Zwischen dem Polymerisationsgrad und der Art der Chalkogenatome (Ch) im Liganden $R_2P(Ch)_2^-$ gibt es also augenscheinlich einen Zusammenhang, und es ist festzustellen, daß viergliedrige Chelatringe nur bei Dithiophosphinato-Komplexen bekannt sind.

Bemerkenswert ist weiterhin der starke Einfluß des Restes R im Liganden auf die Löslichkeit und Struktur der Dithiophosphinatokomplexe: So gelten Methyl- und Phenyl-Homologe durchweg als schwerlöslich, während sich die Propylkomplexe, wie auch das $(Et_2PS_2)_2Zn$, leicht in den oben genannten Solventien lösen. Das Diethyldithiophosphato-Zn(II) $[(EtO)_2PS_2]_2Zn$ ist hingegen wiederum unlöslich in Benzol [17] und bildet im Festkörper polymere Ketten [18].

Im Vordergrund der vorliegenden Arbeit steht nun die Frage nach den Triebkräften für das beobachtete Lösungsgleichgewicht der tetraedrischen Dithiophosphinato-Komplexe. Wie die

Abb. 2 verdeutlicht, handelt es sich dabei nicht um eine Assoziation im engeren Sinne, sondern vielmehr um eine Dimerisierung bzw. - ganz allgemein gesprochen - um eine Polymerisation, die durch eine wechselseitige Umwandlung von 4-gliedrigen Chelatringen in Ligandenbrücken gekennzeichnet ist.

Für die quantitative Untersuchung dieser Gleichgewichtsreaktion sind deren thermodynamische Daten (ΔH^{o}, ΔG^{o} und ΔS^{o}) unerläßlich. Ihre Bestimmung wird jedoch durch folgende Umstände erschwert:

- Die Lösungen sind Nicht-Elektrolyte. Potentiometrische, konduktometrische oder polarographische Methoden können daher nicht zur Untersuchung der Zusammensetzung der Lösungen herangezogen werden.
- Gleiches gilt für photometrische und UV-spektroskopische Messungen, da die Lösungen farblos sind und ihr UV-Spektrum - wegen des Vorliegens von d^{10}-Ionen als Koordinationszentren - lediglich breite und wenig differenzierte „charge-transfer-Banden" aufweist.
- Das Metall:Ligand-Verhältnis (1:2) ändert sich bei der Polymerisation nicht. Dies schließt prinzipiell diejenigen Verfahren aus, bei denen die Gleichgewichtskonstanten aus der Konzentration freier Liganden (p_L-Methode) oder unkomplexierter Metallionen (p_M-Methode) berechnet werden können.

- Zwar legt die Festkörper-Struktur nahe, die Reaktion als Dissoziation eines Dimeren zu beschreiben, doch sind entsprechende thermodynamische Berechnungen erst dann sinnvoll, wenn gezeigt werden konnte, daß auch in Lösung keine höheren „Assoziate" vorliegen. Die eben genannten methodischen Beschränkungen erschweren naturgemäß auch den diesbezüglichen Nachweis.

Meßtechnisch zugänglich sind hingegen die Molmasse und die Verdünnungsenthalpie der Lösungen:

Letztere bestimmten DAKTERNIEKS und GRADDON [19] bei der Untersuchung des ähnlich gelagerten Lösungsgleichgewichts der O,O'-dialkyldithiophosphato-Komplexe des Zn, Cd und Hg:
Sie verdünnten jeweils etwa o,5 g einer Reihe unterschiedlich konzentrierter Lösungen in einem Kalorimetergefäß mit 1oo ml gleichtemperiertem Solvens. Um aus der gemessenen Wärmemenge die molare Reaktionsenthalpie berechnen zu können, mußten sie jedoch von mehreren Prämissen ausgehen:

a) Im Gleichgewicht liegen nur Mono- und Dimere, aber keine höheren Polymere vor.
b) Solvatationseffekte treten nicht auf.

c) Die Gleichgewichtskonstanten K der untersuchten Komplexe liegen entweder im Bereich $K < 1o$ oder aber $K > 1o^4$.

d) Komplexe mit „kleiner" Gleichgewichtskonstante liegen nach der Verdünnung (auf das etwa 2oo-fache Volumen) ausschließlich als Monomere vor. (Die Zusammensetzung der Lösung vor der Verdünnung ist nicht bekannt!)

e) Komplexe mit „hoher" Gleichgewichtskonstante liegen vor der Verdünnung ausschließlich als Dimere vor. (Die Zusammensetzung der Lösung nach der Reaktion ist nicht bekannt.)

Der Mono- und Dimerengehalt der Lösungen vor (Fall d)) bzw. nach (Fall e)) der Verdünnung wird durch eine vereinfachende Näherungsrechnung (Extrapolation der Wendetangenten der Funktion: $\log K \cdot c = f(\alpha)$) aus Messungen mit Proben unterschiedlicher Ausgangskonzentration zu ermitteln versucht. Nach einer anschließenden rechnerischen „Verfeinerung" werden sodann Werte für ΔH^o, ΔG^o und ΔS^o angegeben. Wenngleich die Annahme im Punkt a) noch vertretbar erscheint, ist die Beweisführung zum Punkt b) nicht stringent: Der Befund, daß ein analoger Ni-Komplex, der

nicht polymerisiert, keine meßbare Verdünnungsenthalpie aufweist, darf nicht ohne weiteres auf ein Dimerengleichgewicht übertragen werden, in dem zwei verschiedene Spezies vorliegen. (Vergl. Abschnitt 3.9)

Der Punkt c) schließt eine universelle Anwendung dieser Methode auf beliebige Dimerengleichgewichte grundsätzlich aus. Dabei versprechen gerade solche Verbindungen größtmögliche Effekte der Wärmetönung und des „Assoziationsgrades", deren Gleichgewichtskonstanten in dem hier ausgeschlossenen Bereich $1o < K < 1o^4$ liegen. (Vergl. Abschnitt 2.2)

Abgesehen vom Fehler der erwähnten Näherungsrechnung, fügen die Punkte d) und e) diesen Problemen noch weitere Ungenauigkeiten hinzu:
Eine einfache Rechnung zeigt, daß eine Verbindung mit K = 1o, die auf o,oo25 mol/l verdünnt wird, nach der Reaktion eine Monomerenkonzentration von $2,4 \cdot 1o^{-3}$ und einen Dimerengehalt von $6 \cdot 1o^{-5}$ mol/l aufweist. Somit sind noch etwa 5 % des Monomeren dimerisiert, und die Annahme im Punkt d) führt zu einem deutlichen Fehler!

Die molare Reaktionsenthalpie ist nur dann präzise aus der Verdünnungsenthalpie zu berechnen, wenn Solvationseffekte ausgeschlossen werden können und wenn die Zusammensetzung der Lösung vor und nach der Verdünnung bekannt ist. Daher sollten kalorische Messungen von Dissoziationsprozessen stets mit einer parallel laufenden Molmassenbestimmung einhergehen.

Aus dieser Überlegung leitet sich der methodische Grundgedanke der vorliegenden Arbeit ab:

Wenn schon eine Molmassenbestimmung unerläßlich ist, kann die Ermittlung von ΔH^o, ΔG^o und ΔS^o *) mit diesem Verfahren allein erfolgen. Zweckmäßig ist es, hierfür geeignete Modellsubstanzen auszuwählen:

Dazu bieten sich die Diethyl- und Dipropyl-dithiophosphinato-Komplexe des Zinks an. Diese Verbindungen, wie auch ihre Lösungen, sind sehr beständig, und die Gleichgewichtskonstanten liegen, ersten Voruntersuchungen zufolge, in einer Größenordnung von einigen 1o l/mol, so daß eine bequeme und meßtechnisch wirkungsvolle Verschiebung des Gleichgewichts durch Konzentrations- oder Temperaturänderungen möglich ist.

Aus der mittleren Molmasse - möglichst unterschiedlich konzentrierter Lösungen - dieser Komplexe wird zunächst die Zusammensetzung im Gleichgewicht bestimmt, und daraus, nach dem Massenwirkungsgesetz, die Gleichgewichtskonstante K berechnet.

---

*) Größen, die sich auf einen Gleichungsumsatz beziehen, werden bei beliebiger Temperatur mit dem Index "R", unter Standardbedingungen mit "o" gekennzeichnet.(Die Reaktionsführung wird als isobar betrachtet.)

Deren Kenntnis erlaubt es, aus der Gleichgewichtsbedingung $\Delta G_{(\vartheta)} = 0$ *), die freie molare Reaktionsenthalpie

$$\Delta G^{R}_{(\vartheta)} = - RT \cdot \ln K \qquad \text{Glg. 1}$$

zu ermitteln. Durch mehrere derartige Meßreihen bei verschiedenen Temperaturen läßt sich daraus, basierend auf der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \,, \qquad \text{Glg. 2a}$$

die molare Reaktionsentropie ΔS^{R} **) aus der Ableitung

$$\frac{d\,\Delta G^{R}_{(\vartheta)}}{dT} = - \Delta S^{O} \qquad \text{Glg. 2b}$$

bestimmen, während sich die molare Reaktionsenthalpie ΔH^{R} **) aus der VAN'T HOFF-schen „Reaktionsisobaren"

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^{O}}{RT^{2}} \qquad \text{Glg. 3}$$

ergibt.***)

Auf diese Weise ist es prinzipiell möglich, die thermodynamischen Daten des Lösungsgleichgewichts zu berechnen. Die meßtechnischen Voraussetzungen aber sind:

1. Eine Methode zur Klärung der Frage nach etwaigen höheren „Assoziaten" in der Lösung, weil von dieser Aussage die

---

*) Die Meßtemperaturen werden durchweg in ^{O}C angegeben und mit "ϑ" indiziert.

**) Im Vorgriff auf den entsprechenden Nachweis (vergl. Abschnitt 3.5.4.2) betrachten wir ΔH^{R} und ΔS^{R} im untersuchten Temperaturbereich als konstant und setzen daher:

$$\Delta H^{R} = \Delta H^{O} \quad \text{und} \quad \Delta S^{R} = \Delta S^{O}$$

***) Tatsächlich werden beide Größen simultan durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt. (vergl. Abschnitt 3.5.3)

Formulierung des Massenwirkungsgesetzes und damit die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten abhängt.

2. Ein Verfahren, mit dem die Molmassen unterschiedlich konzentrierter Lösungen bei hinreichend weit auseinander liegenden Temperaturen zu bestimmen sind.

Als geeignete Methode bietet sich die Dampfdruckosmometrie an: Sie erlaubt nicht nur die elegante Molmassenbestimmung in einem weiten Konzentrationsbereich, sondern hat gegenüber der Ebullioskopie und Kryoskopie den Vorteil, daß man in allen gängigen Lösungsmitteln arbeiten und die Temperatur frei wählen kann. Aus der Abhängigkeit der Molmasse von der Ausgangskonzentration läßt sich zudem auch der eventuelle Anteil höherer Assoziate durch eine mathematische Kurvenanalyse ermitteln (vergl. Abschnitt 2.3).

Die Bestimmung der Molmasse bzw. des Assoziationsgrades als Funktion der Konzentration und der Temperatur durch diese Methode wird im folgenden mit dem terminus technicus

„dynamische" Dampfdruckosmometrie

bezeichnet. Über ihre Grundlagen, die Reproduzierbarkeit und die verfahrenstechnischen Besonderheiten wird im Abschnitt 5 berichtet; es sei aber bereits hier vorweggenommen, daß man mit dieser Methode - geeignete Arbeitsweise vorausgesetzt - die Assoziationsgrade bis auf einen mittleren Fehler von ca. 1 % genau bestimmen kann.*)

---

*) Über die (geringere!) Genauigkeit kryoskopischer und ebullioskopischer Molmassenbestimmungen: Vergl.: C.L.OGG (20)

Diese vergleichsweise geringe Meßungenauigkeit wird durch die Fehlerfortpflanzung bei der Berechnung der thermodynamischen Daten erheblich vergrößert. Dies erfordert eine spezielle Ausgleichsrechnung für die Gleichgewichtskonstanten (bzw. ihrer Logarithmen) über die Konzentration und die Temperatur, um zuverlässige Mittelwerte bestimmen zu können. Durch ein solches Verfahren erhält man außerdem die Standardabweichungen aller berechneten Daten und damit ein Kriterium für die Genauigkeit der dynamischen Dampfdruckosmometrie.

Faßt man die einzelnen Aspekte der Problemstellung zusammen, so ergeben sich zwei Themenkreise:

- Die Anwendung der dynamischen Dampfdruckosmometrie zur Bestimmung von ΔH^{o}, ΔG^{o} und ΔS^{o} nebst der hierfür erforderlichen theoretischen und mathematischen Grundlage.
- Die Untersuchung des Lösungsgleichgewichts der Dithiophosphinato-Komplexe mit dem Ziel nachzuweisen, daß ausschließlich eine Dimerisationsreaktion gemäß Abb. 2 stattfindet, und - vor allem - zu klären, welche Triebkräfte das Assoziationsgleichgewicht bestimmen.

Über diese Punkte wird nun im folgenden ausführlich berichtet.

2. Theoretische Grundlagen

Die Beschreibung der molekularen Assoziationsgleichgewichte *) durch das Massenwirkungsgesetz wird dadurch eingeschränkt, daß in der Grundgleichung der Assoziation eine theoretisch nicht begrenzte Zahl von Gleichgewichtskonstanten auftritt. Es hat daher auch nicht an Versuchen gefehlt, durch zusätzliche Annahmen vereinfachte Assoziationsgesetze zu finden. Insbesondere wird häufig angenommen, daß die Stufen-Gleichgewichtskonstanten den gleichen Betrag hätten, oder, daß eine Konstante gegenüber anderen zu vernachlässigen sei.

Genauere Ansätze stammen z.B. von LASSETTRE (21), DUNKEN (22) und BJERRUM (23). Ihre Verfahren beschreiben die Assoziationskurven N = f(Konz.) durch Näherungspolynome oder setzen die Kenntnis der Monomerenkonzentration voraus.

Zwar lassen sich höher-zählige Simultangleichgewichte mit m Konstanten prinzipiell dann lösen, wenn m Wertepaare (Monomerenkonzentration / Assoziationsgrad) zur Verfügung stehen (24). Das Problem bei der Untersuchung der hier behandelten Gleichgewichte liegt aber eben darin, daß die Monomerenkonzentrationen nicht direkt meßbar sind.

Die Konstanten derartiger Gleichgewichte, die ja den Schlüssel zur Bestimmung weiterer thermodynamischer Größen darstellen, lassen sich jedoch durch Optimierung überbestimmter

*) „Assoziation" sei hier - wie immer dann, wenn Betrachtungen unabhängig von der Bindungsart sind - als terminus technicus im weiteren Sinne verstanden.

Gleichungssysteme ermitteln. Die entsprechenden Rechenwege werden nachstehend behandelt:

2.1 Voraussetzungen und Benennungen

Den für die Berechnung der Gleichgewichte erforderlichen mathematischen Beziehungen liegen folgende Prämissen und Definitionen zugrunde:

1. Die Anomalitäten der Molmassenbestimmung werden durch die Anwesenheit von Polymeren im Gleichgewicht hervorgerufen.
2. Die Reaktionen sind so schnell, daß das Gleichgewicht zu jedem Zeitpunkt der Messung als vollständig eingestellt gilt.
3. Die Assoziation gehorcht dem Massenwirkungsgesetz. Alle Aktivitätskoeffizienten werden gleich eins gesetzt. (Dieser Punkt wird bei der Auswertung der Ergebnisse sorgfältig überprüft!)

Neben diesen formalen Voraussetzungen werden folgende Begriffe verwendet:

4. Der Assoziationsgrad N sei definiert als

$$N = \frac{c_o}{c_g} = \frac{M_g}{M_1} \qquad \text{Glg. 4}$$

Darin bedeuten: c_o = Durch Einwaage und Molmasse gegebene Ausgangskonzentration in mol Monomeres/l

c_g = Im Gleichgewicht effektiv vorliegende Anzahl Teilchen des Komplexes in mol/l

M_g = Gefundene mittlere Molmasse (vergl. Anm. S. 2)

M_1 = Molmasse einer Formeleinheit des Monomeren A

5. Eine Assoziationskurve sei die graphische Darstellung des Assoziations- bzw. Polymerisationsgrades N als Funktion der Ausgangskonzentration c_o bei einer bestimmten Temperatur T.
6. Mit Zähligkeit n werde die Anzahl monomerer Einheiten in einem beliebigen „Assoziat" des Komplexes bezeichnet, (n = 1,2,3 ...). Die höchste im Gleichgewicht auftretende Zähligkeit sei " m ".
7. Ein Gleichgewicht heiße „rein n-mer", wenn nur Monomere und ein n-meres auftreten, hingegen „gemischt m-mer", wenn alle Zähligkeiten $n \leq m$ $(m > 2)$ vorkommen.
8. Der Bruchteil der Monomeren-Ausgangskonzentration, welcher als Assoziat bzw. Polymeres vorliegt, sei " β ".

Durch diese Definitionen und durch das Massenwirkungsgesetz sind sodann die folgenden Gleichungen festgelegt:

9. $$c_o = \sum_{n=1}^{m} n c_n$$ Glg. 5

c_n = Konzentration des n-zähligen Polymeren in mol/l

10. $$c_g = \sum_{n=1}^{m} c_n$$ Glg. 6

11. $$N = \frac{\sum_{n=1}^{m} nc_n}{\sum_{n=1}^{m} c_n}$$ Glg. 7

12. $$K_{1n} = \frac{c_n}{c_1^{\,n}}$$ Glg. 8

(Gleichgewichtskonstante für die Reaktion: $n\,A \rightleftarrows A_n$)

Def.: $K_{11} = 1$

Def.: K_{1n} schließe isomere oder konformere Assoziate bzw. Polymere gleicher Zähligkeit ein.

Mit diesen Beziehungen läßt sich nunmehr das reine Dimerengleichgewicht explizit berechnen:

2.2 Die Berechnung des reinen Dimeren-Gleichgewichts

Für die Reaktion $2\,A \rightleftarrows A_2$ lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$K_{12} = \frac{c_2}{c_1^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{[A_2]}{[A]^2} \qquad \text{Glg. 9}$$

Im Gleichgewicht liegen folgende Konzentrationen vor:

$$c_1 = c_o(1-\beta); \qquad c_2 = c_o\beta/2; \qquad c_g = c_o\left(1 - \frac{\beta}{2}\right)$$

Mit diesen Werten wird Glg. 7 zu

$$N = \frac{2}{2-\beta}\,, \qquad \text{Glg. 1o}$$

und Glg. 9 lautet:

$$K_{12} = \frac{\beta}{2c_o(1-\beta)^2} \qquad \text{Glg. 11}$$

Auflösen der Glg. 11 nach β und Einsetzen der Lösung in Glg. 1o führt zur Gleichung der Dimerisationskurve:

$$N = \frac{8K_{12}c_o}{4K_{12}c_o - 1 + \sqrt{8K_{12}c_o + 1}} \qquad \text{Glg. 12}$$

(Die aus der quadratischen Gleichung 11 resultierende, zweite Lösung mit negativer Wurzel ergibt keine chemisch sinnvollen Werte.)

Abb. 3 zeigt einige Graphen dieser Funktion für verschiedene Werte von K_{12} als Parameter:

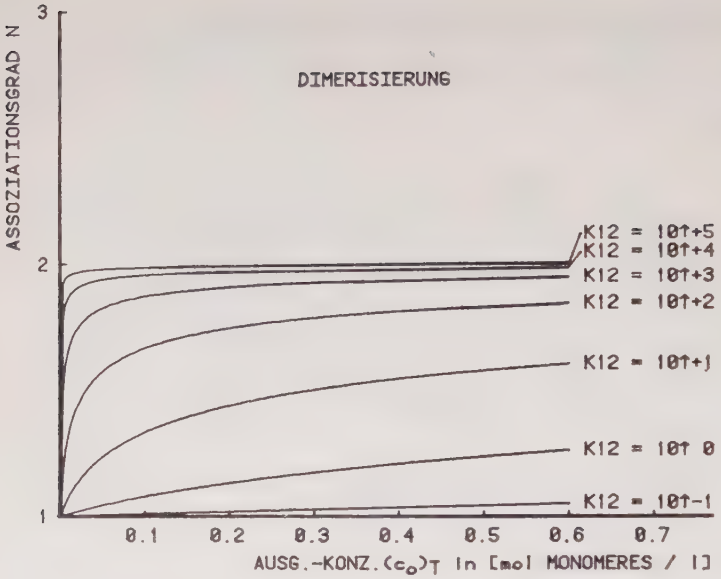


Abb. 3: Assoziationskurven für das Gleichgewicht $2\,A \rightleftharpoons A_2$

Der Verlauf dieser Kurven ändert sich - meßtechnisch erfaßbar - im Bereich $10^{-1} \ll K_{12} < 10^{4}$ in charakteristischer Weise:

Gemeinsamer mathematischer Grenzwert aller Kurven ist

$$\lim_{c_o \to \infty} N = 2$$

Auch die physikalisch noch sinnvollen Assoziationsgrade für die Konzentration des Festkörpers von einigen mol/l liegen nahe bei 2. Innerhalb des zugänglichen Konzentrationsbereiches

---

*) Der Rechner zeichnet statt $10^{(\pm)a}$: $10\uparrow \pm a$

(c_o < o,6 mol/l) nähern sich die Graphen diesem Grenzwert jedoch unterschiedlich schnell an: Während sie für kleine Werte von K_{12} eine geringe Steigung aufweisen und fast linear verlaufen, steigen sie mit zunehmender K_{12} zunächst steil an, um sich dann asymptotisch dem Grenzwert lim N = 2 zu nähern.

Dies hat für die Auswertung von Meßergebnissen folgende Konsequenzen:
Bei der Bestimmung der Molmasse bzw. des Assoziationsgrades wird man im allgemeinen (wegen des Meßfehlers) zu kleine wie (wegen des Aktivitätskoeffizienten) zu hohe Konzentrationen vermeiden. Die Dimerenkurven in Abb. 3 zeigen aber, daß dann das Vorliegen eines Assoziationsgleichgewichts nicht erkannt werden wird, wenn $K_{12} \ll 1$ oder $K_{12} > 1000$ sein sollte. Während man bei großen Gleichgewichtskonstanten annehmen muß, ein reines Dimeres vermessen zu haben, wird man bei kleinen Konstanten auf Monomere schließen. Dies kann zu Fehlinterpretationen führen, wie das Beispiel des $(Et_2PS_2)_2Co$ zeigt: Dieser Komplex liegt im Festkörper dimer vor [8], sein Assoziationsgrad in Lösung überschreitet aber erst bei sehr hohen Konzentrationen den Wert N = 1 meßbar. [25] *)

*) Vergl. hierzu jedoch Abschnitt 2.4 (Aktivitätskoeffizient)

Um das Vorliegen einer Gleichgewichtsreaktion zu erkennen, müßte man in diesen Fällen entweder bei sehr niedrigen Konzentrationen arbeiten (bei $K_{12} > 1000$), was jedoch mit einem hohen Meßfehler verbunden ist, oder aber durch Variation der Temperatur die Gleichgewichtskonstante so weit verändern, daß im Bereich mittlerer Assoziationsgrade gemessen werden kann.

Die Berechnung der Konstanten K_{12} beim definitiven Vorliegen eines reinen Dimerengleichgewichts erfolgt durch Kombination der Gleichungen 1o und 11:

$$K_{12} = \frac{N\,(N-1)}{c_o\,(2-N)^2} \qquad \text{Glg. 13}$$

Mit dieser Gleichung lassen sich aus den Meßpunkten c_{oi}/N_i in einfacher Weise die Konstanten K_{12i}, deren Mittelwert und dessen Standardabweichung berechnen.

Ein „Gang" der in dieser Weise ermittelten K_{12i} würde zudem auf höhere Aggregate oder/und Abweichungen der Aktivitätskoeffizienten von eins hinweisen.

Natürlicherweise läßt sich ein reines Dimerengleichgewicht auch unter Zuhilfenahme des OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes und der Annahme der Dissoziation des Dimeren berechnen. Aus Gründen der Einheitlichkeit mit den folgenden Ab-

leitungen für höher-zählige Gleichgewichte wurde jedoch dem Assoziations-Formalismus der Vorzug gegeben.

2.3 Die Bestimmung der maximalen Zähligkeit

Wenngleich die ausgewählten Modellsubstanzen im Festkörper dimer vorliegen und in Lösung offenkundig dissoziieren, darf nicht a priori angenommen werden, es handele sich um ein reines Dimeren-Gleichgewicht. Wegen der Formulierung des Massenwirkungsgesetzes ist vielmehr genau zu prüfen, ob in Lösung nicht doch höherzählige Aggregate auftreten, denn es ist denkbar, daß der meßbare Polymerisationsgrad eines höherzähligen Gleichgewichts nur darum den Wert N = 2 nicht überschreitet, weil das Gleichgewicht entsprechend weit in Richtung Monomeres verschoben ist.

Den (indirekten) Beweis für ein reines Dimeren-Gleichgewicht kann man eleganterweise direkt aus den dampfdruckosmometrischen Meßwerten erbringen: Die Dimerenkurven (Abb. 3) für Gleichgewichtskonstanten $K_{12} > 10$ unterscheiden sich in ihrem Verlauf signifikant von den entsprechenden Graphen höher-zähliger Assoziationen. Im Umkehrschluß kann man daher aus dem Verlauf geeigneter experimenteller Meßpunktreihen die Abwesenheit höherer Aggregate nachweisen.

Dieser Tatbestand wird im folgenden an einigen typischen Gleichgewichten graphisch dargestellt:

2.3.1 Die lineare Polymerisation

Für die Gleichgewichtsreaktionen

$$A + A_n \rightleftarrows A_{(n+1)} \qquad \text{Glg. 14}$$

kann man den Konstanten

$$K_{n,(n+1)} = \frac{[A_{(n+1)}]}{[A]\,[A_n]} \qquad \text{Glg. 15}$$

den gleichen Betrag K_q zuordnen, wenn es sich um eine im Prinzip nicht sterisch behinderte Reaktion im Sinne des wiederholbaren Schrittes (KOSSEL) handelt, bei der keine Zähligkeit bevorzugt sein möge [26]. Dies trifft auf die angenommene lineare Polymerisation der Dithiophosphinato-Komplexe zu.

Gemäß Glg. 7 und 8 errechnet man den Assoziationsgrad N nach:

$$N = \frac{c_o}{\sum_{n=1}^{m} K_{1n}\,[A]^n} \qquad \text{Glg. 16}$$

Die Gleichgewichtskonstanten K_{1n} ergeben sich aus dem Produkt von (n-1) Teilschritt-Konstanten $K_{n,(n+1)}$:

$$K_{1n} = K_{12} \cdot K_{23} \cdot K_{34} \cdot \ldots \cdot K_{(n-1),n} = K_q^{(n-1)} \qquad \text{Glg. 17}$$

Damit wird Glg. 16 zu

$$N = \frac{c_o}{\sum_{n=1}^{m} K_q^{(n-1)}[A]^n} \qquad \text{Glg. 18}$$

Diese Funktion strebt gegen den Grenzwert lim N = ∞ , und in Abb. 4 sind einige ihrer Graphen mit m = 6 und dem Parameter K_q dargestellt:

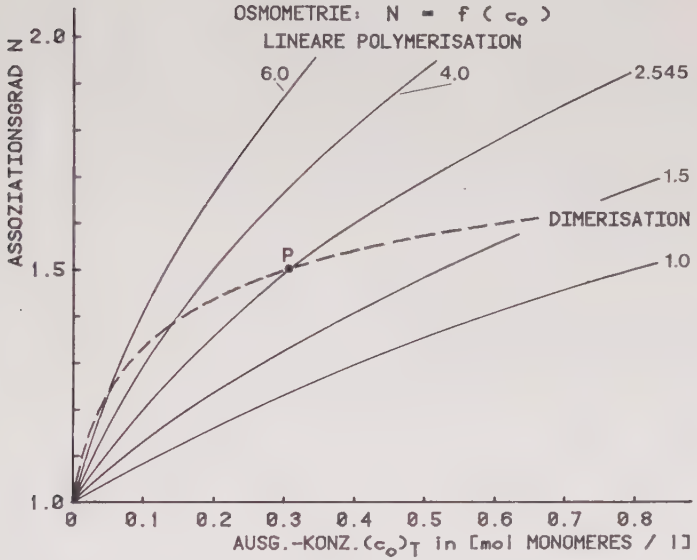


Abb. 4: Assoziationskurven für das Gleichgewicht linearer Polymerer im Vergleich zur reinen Dimerisation

Ein Vergleich mit Abb. 3 zeigt sofort, daß - von kleinen K_{12} bzw. kleinen K_q abgesehen - sich die Graphen dieser Funktionen deutlich unterscheiden. Ein klarer Nachweis für das reine Dimerengleichgewicht wäre demnach erbracht, wenn die Meßpunktreihe nach steilem Anstieg fast parallel zur Abzisse bei etwa $1{,}8 < N < 2$ verliefe, - wie die Graphen mit hoher K_{12} in Abb. 3 !

Je kleiner jedoch K_{12} wird, desto weniger deutlich sind die Kurven für die Dimerisation und die lineare Polymerisation zu unterscheiden. Bei den verwendeten Modellsubstanzen kann man aber bereits bei mittleren Gleichgewichtskonstanten differenzieren. Um dies zu demonstrieren, wurde in Abb. 4 der Konzentration c_o = o,3 mol/l ein - bezogen auf die experimentellen Werte: mittlerer - Assoziationsgrad N = 1,5 zugeordnet. Durch diesen Meßpunkt P wurden sodann die entsprechenden Kurven für die Dimerisation (K_{12} = 1o, gestrichelt) und die lineare Polymerisation (K_q = 2,55) gezeichnet, welche sich in ihrem Verlauf charakteristisch unterscheiden.

Nun erfordert die explizite Berechnung der Glg. 16 bzw. 18 aber die Lösung einer Gleichung m-ten Grades, und es ist nicht zu beweisen, daß man tatsächlich alle $K_{n,(n+1)} = K_q$ setzen darf.

Zur Untersuchung eines etwaigen Anteils höherer Assoziate ($n > 2$) im Lösungsgleichgewicht wird daher die Meßpunktreihe rechnerisch lediglich auf einen Trimerenanteil hin untersucht. Unabhängig von der maximalen Zähligkeit würde man stets einen scheinbaren Trimerengehalt errechnen, wenn das Gleichgewicht nicht rein dimer sein sollte. Wegen des unvermeidlichen Meßfehlers wird bei einer solchen Rechnung allerdings immer ein kleiner Trimerenanteil resultieren, denn die gemischte Trimerenkurve ist mit ihren zwei unabhängigen Parametern flexibler als die Dimerenkurve und läßt sich daher der experimentellen Meßpunktreihe mit kleinerer Fehlerquadrat-Summe annähern.

Wir werden daher im Abschnitt 2.3.5 mit dem „Fremdanteil Ξ " einen sinnvollen Grenzwert für den Nachweis der reinen Dimerisation einführen. Zunächst sei, der Vollständigkeit halber, auch der Verlauf reiner Trimerenkurven dargestellt:

2.3.2 Das reine Trimerengleichgewicht

Der Assoziationsgrad N für die Reaktion $3\,A \rightleftarrows A_3$ wird durch Glg. 8 unter Zuhilfenahme der CARDANISCHEN Formel berechnet. Abb. 5 zeigt einige entsprechende reine Trimerenkurven mit K_{13} als Parameter:

Abb. 5: Assoziationskurven für das Gleichgewicht: $3A \rightleftarrows A_3$

Die in Abb. 5 dargestellten Kurven streben gegen den Grenzwert

$$\lim_{c_o \to \infty} N = 3$$

und ihr Verlauf ähnelt - im experimentellen Wertebereich $1 < N < 1{,}7$ - den Graphen für die lineare Polymerisation.

In einem gemischten Trimerengleichgewicht beeinflussen sich Mono-, Di- und Trimere gleichzeitig. Die entsprechenden Assoziationskurven $N = f(c_o, K_{12}, K_{13})$ werden daher - je nach dem Verhältnis $K_{12}:K_{13}$ - zwischen den Graphen des Dimeren- und des reinen Trimerengleichgewichts verlaufen:

2.3.3 Das gemischte Trimerengleichgewicht

Die Veränderung einer Dimerenkurve durch einen zunehmenden Trimerenanteil im Gleichgewicht wird in Abb. 6 dargestellt. Basierend auf Glg. 16 wurde hier - wiederum - durch den Meßpunkt P = o,3/1,5 eine Kurvenschar für verschiedene $K_{12}:K_{13}$-Verhältnisse eines gemischten Trimerengleichgewichts gelegt. Wegen der prinzipiellen Forderung: $K_{1n} \neq 0$, wurde als Minimum beider Konstanten der Zahlenwert o,oo1 eingesetzt, wohingegen sich die Maximalwerte: K_{12} = 1o (l/mol) und K_{13} = 14,8 ($l^2 \cdot mol^{-2}$) aus der Annahme eines reinen Dimeren- bzw. reinen Trimerengleichgewichts ergaben.

Aus diesem Beispiel wird deutlich, daß sich die (durchgezogene) Dimerisationskurve beim Vorliegen von höheren Aggregaten im Gleichgewicht in signifikanter Weise verändert:

So verlaufen - ganz analog zur linearen Polymerisation - die gemischten Trimerenkurven im Bereich kleiner Konzentration flacher, bei größeren Gehalten der Lösung jedoch steiler als die Graphen des reinen Dimerengleichgewichts.

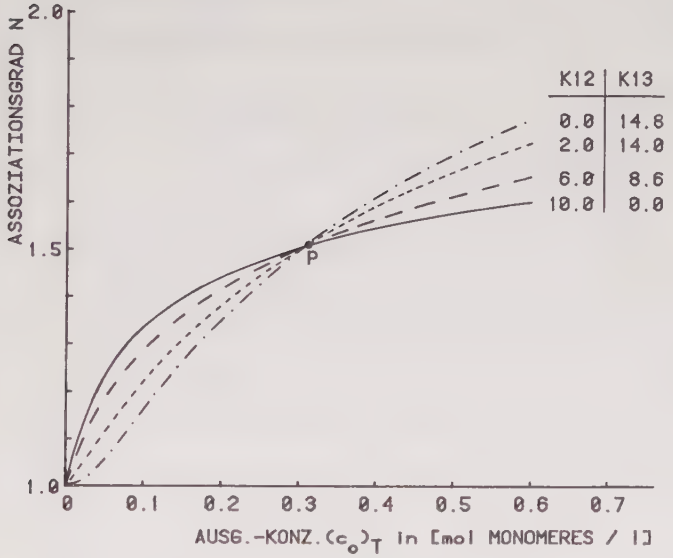


Abb. 6: Assoziationskurven für gemischte Trimerengleichgewichte: $A \rightleftarrows A_2 \rightleftarrows A_3$ im Vergleich zur Dimerisation

Diese typischen Veränderungen im Verlauf der Dimerenkurve sind also qualitativ unabhängig von der Art und Zähligkeit etwaiger höheren Assoziate, und deren Abwesenheit kann durch eine geeignete Analyse der Meßpunktreihen erfolgen.

Folgende Punkte sind jedoch zu beachten:

- Wie ein Vergleich der Abbildungen 3 - 6 zeigt, ist eine Unterscheidung zwischen Di- und Trimerenkurven nicht schlüssig, wenn man, z.B. wegen einer zu geringen Löslichkeit, nur im Konzentrationsbereich $c_o < 0{,}05$ mol/l messen kann, denn in diesem Bereich steigen die Graphen zu steil an.
- Ebensowenig geeignet ist der Bereich kleiner Gleichgewichtskonstanten, da die Funktionen hier nahezu linear verlaufen.
  Vorteilhaft sind hingegen Gleichgewichtskonstanten $K_{12} > 10$ (l/mol), und zum anderen ist es erforderlich,
- den Konzentrationsbereich so weit auszudehnen, daß noch einige Meßpunkte im Bereich kleinerer Steigung zur Verfügung stehen ($c_o \gtrsim 0{,}2$ mol/l für $10 < K_{12} < 100$; für größere Konstanten erniedrigt sich dieser Wert natürlich.)

Darüber hinaus belegen die Graphen in den Abb. 3 - 6, daß Rückschlüsse auf die Art des Gleichgewichts und die maximale Zähligkeit der Assoziate aus nur einem Meßwert, wie z.B. bei loc. cit. [27,28], nicht vertretbar sind!

Zur Untersuchung des Gleichgewichts auf einen etwaigen Anteil höherer Assoziate werden die Parameter K_{12} und K_{13} derjenigen Funktion

$$N = f(c_o, K_{12}, K_{13}) \qquad \text{Glg. 19}$$

bestimmt, die sich der experimentellen Meßpunktreihe optimal anpaßt.

.3.4 Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_{12} und K_{13} aus experimentellen Meßpunktreihen

Die Berechnungen fußen auf Glg. 16 und der davon linear unabhängigen Beziehung:

$$c_o = [A] + 2K_{12}[A]^2 + 3K_{13}[A]^3 \qquad \text{Glg. 2o}$$

Für q Meßwerte c_{oi}/N_i bilden sie ein Gleichungssystem mit zwei Variablen, welches folglich für genau zwei Meßpunkte exakt lösbar ist. Wegen des Meßfehlers wird man jedoch möglichst viele Meßwerte heranziehen, wodurch ein überbestimmtes Gleichungssystem entsteht, das durch ein Optimierungsprogramm zu lösen ist. Dazu wiederum benötigt man eine Bewertung für die Annäherung des Graphen $N = f(c_o, K_{12}, K_{13})$ an die Meßpunktreihe: Bezeichnet man mit N_j den Funktionswert dieser Kurve an der Stelle c_{oi} und mit N_i den bei der gleichen Konzentration gemessenen Assoziationsgrad, entspricht dem Optimum dieser Funktion das Minimum der Standardabweichung

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{q} (N_i - N_j)^2}{q - 2}} \qquad \text{Glg. 21}$$

Für q Meßwerte c_{oi}/N_i wird diese Beziehung zu einer Funktion von K_{12} und K_{13} und dient als Zielfunktion dieser Parameter-Optimierung. Ihre Form läßt sich am besten durch das Bild eines unsymmetrischen Trichters beschreiben, der sich mit abnehmendem σ verengt. Die Lage des Minimums hängt davon ab, wie genau sich die berechnete Assoziationskurve der Meßpunkt-

reihe annähert: Je größer der Meßfehler, desto breiter wird die Streuung der Meßpunkte um den Graphen. Desto höher wird auch der Betrag σ_{min}, und umso mehr flacht der Trichter zu einer Mulde ab.

Um sich davon ein Bild zu machen, wurden in den Abbildungen 7 und 8 jeweils zwei achsenparallele Schnitte durch das Minimum der Funktion $\sigma = f(K_{12}, K_{13})$ gezeichnet, welches - um realistische Werte vorzugeben - durch die Gleichgewichtskonstanten K_{12} = 1oo l/mol und K_{13} = 1 $l^2 \cdot mol^{-2}$ festgelegt wird:

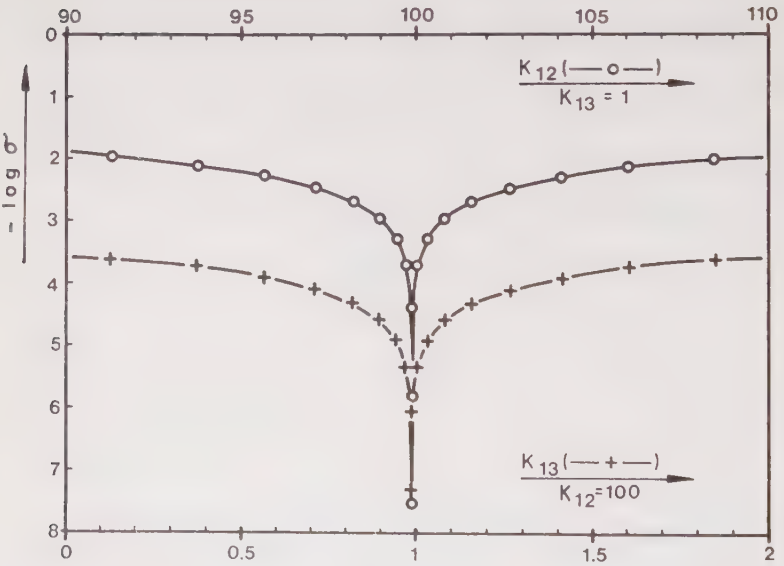


Abb. 7: $\sigma = f(K_{12}, K_{13})$: Umgebung des Minimums $\sigma_{min} \approx 3 \cdot 1o^{-8}$

Abb. 7 zeigt das sehr scharfe Minimum der Zielfunktion bei der Vorgabe von vier, auf acht zählende Ziffern genauen, theoretisch berechneten Meßwert-Paaren (c_{oi}/N_i).
Mit den gleichen, jedoch auf zwei Stellen nach dem Komma gerundeten Assoziationsgraden N_i (und expandierten Ordinaten) wurde die Abb. 8 erstellt. Durch das Runden der N_i entstand gemäß Glg. 21 ein mittlerer Fehler σ_{min} = o,3 %. Man erkennt aus diesem Bild sogleich, daß sich das Minimum verbreitert und seine Lage verändert hat.

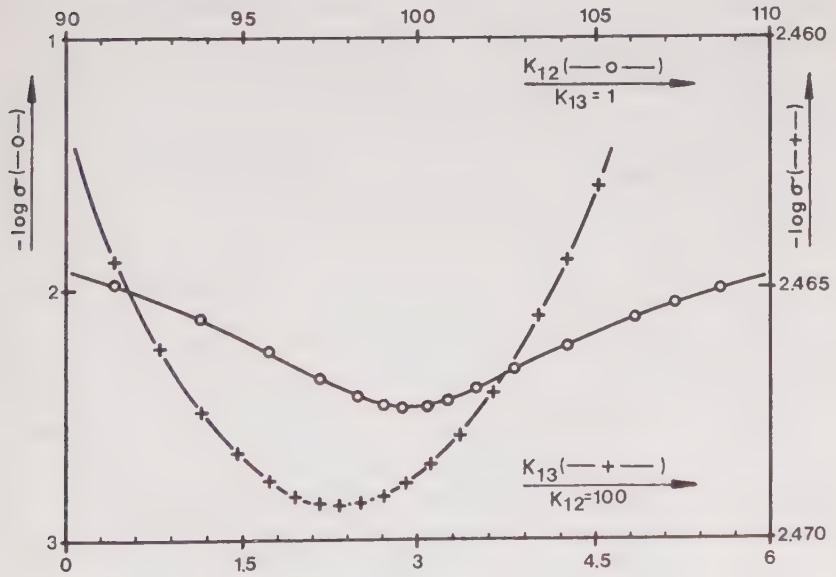


Abb. 8: $\sigma = f(K_{12}, K_{13})$: Umgebung des Minimums $\sigma_{min} \simeq 3 \cdot 10^{-3}$

Bei gleich großen Konstanten bewegt sich die Lageveränderung bzw. der Fehler, mit dem sie bestimmt werden, in der Größenordnung der relativen Standardabweichung $\overline{\sigma}_{min}$. Unterscheiden sich hingegen, wie in unserem Beispiel und bei den realiter durchgeführten Messungen, die Beträge der Konstanten erheblich, verschiebt sich die Lage der kleineren Konstanten bei gegebenem Meßfehler leicht um ein Vielfaches, während die größere Konstante nur um etwa $\overline{\sigma}_{min}$ verändert wird. In dem hier gewählten Beispiel werden K_{12} = 99,73 (l/mol) und K_{13} = 2,35 ($l^2 \cdot mol^{-2}$) gefunden.

Diese Optimierung der Gleichgewichtskonstanten zur „Best"-Funktion $N = f(c_o, K_{12opt}, K_{13opt})$ wird mit Hilfe eines elektronischen Rechenautomaten *) und dem dafür konzipierten BASIC-Programm AIOLOS (Allgemeine Iterative Optimierung für Lösungsgleichgewichte in der Osmometrie) durchgeführt, das auf der Simplex-Methode von NELDER und MEAD [29,30] basiert. Der Rechenweg gliedert sich in folgende Schritte:

a) Einlesen der Meßwerte

b) (Einmalige) Festlegung von Startwerten für K_{12} und K_{13}.

c) Für jeden der drei Simlexpunkte werden sodann mit den jeweiligen Konstanten folgende Berechnungen ausgeführt:

c1) Ermittlung der $[A]_i$ nach Glg. 2o. Die Lösung dieser Gleichung dritten Grades erfolgt entweder über die CARDANISCHE Formel oder entsprechend dem Satz von VIETA (vergl. Handbücher der Mathematik). Das Programm AIOLOS muß jeweils den richtigen Weg und,

---

*) TEKTRONIX 4o51 mit X-Y-Schreiber („Plotter") TEKTRONIX 4662 und Drucker DIGITAL DECWRITER II

beim Vorliegen mehrerer Lösungen, die chemisch sinnvolle gemäß: $0 < [A]_i < c_o$ bestimmen.

c2) Durch Einsetzen der auf diese Weise für alle Meßwerte c_{oi}/N_i ermittelten $[A]_i$ in Glg. 16 ($m = 3!$) wird der entsprechende* Assoziationsgrad N_j berechnet.

c3) Aus diesen N_j und den bei der gleichen Konzentration gemessenen N_i wird die Standardabweichung gemäß Glg. 21 bestimmt.

c4) Nach der Suchstrategie von NELDER und MEAD (3o) wird nun ein Simplexpunkt durch einen besseren ersetzt. Um eine Spiegelung in den negativen Wertebereich zu verhindern, legt AIOLOS bei Annäherung an die Koordinatenachsen einen für jeden der Eckpunkte spezifischen, sehr kleinen positiven Wert fest. Selbst wenn alle Punkte nahe den Achsen liegen sollten, bleibt auf diese Weise ein Simplex aufgespannt, und die Optimierung geht von dieser Position aus weiter.

(Diese Suchmethode kann ohne weiteres z.B. durch ein Verfahren der successiven Variation der Variablen ersetzt werden, ohne daß dadurch die Zahl der Funktionsaufrufe (< 15o) vergrößert würde!)

d) Der Zyklus c1-c4 wird nun solange wiederholt, bis eine Abschaltschwelle Θ erreicht wird. Hier wird Θ definiert durch den mittleren Fehler der drei Werte für K_{12} in den Simplexpunkten. Die Schaltschwelle wurde mit $\Theta = 1o^{-5}$ festgelegt.

Da ein solches Abschaltkriterium nicht eindeutig sein kann (relative Minima!), wird das gefundene Optimum wie folgt überprüft:

Man blickt - bildlich gesprochen - in den Trichter der Zielfunktion $\sigma = f(K_{12opt}, K_{13opt})$, variiert die Konstanten K_{12} und K_{13} im Sinne einer Windrose von „Ost" gegen den Uhrzeigersinn und berechnet an acht Punkten die jeweilige Standardabweichung σ nach Glg. 21. Dabei wird die größere Konstante (meist K_{12}) um $\pm$ 1 %, die kleinere hingegen entsprechend stärker verändert: Für $K_{12}:K_{13} < 9o$ stetig um $\pm$ $(K_{12}:K_{13})$ %, für $K_{12}:K_{13} \geq 9o$ stets um 9o %.

Ein AIOLOS-Gerüstprogramm (ohne Komfortabilitätsadressen) findet sich im Anhang dieser Arbeit.

2.3.5 Der Fremdanteil Ξ

Die auf die oben geschilderte Weise ermittelten Konstanten K_{12opt} und K_{13opt}, wie auch die sich daraus ergebende K_{23opt}, sind nun aber kein unmittelbares Maß für den Trimerenanteil im Gleichgewicht, denn dieser ist naturgemäß konzentrationsabhängig. Daher wird für jeden Meßpunkt c_{oi}/N_i der Quotient

$$\frac{[A_3]}{[A_2]} = \frac{[A] \cdot K_{13}}{K_{12}} \qquad \text{Glg. 22}$$

gebildet und als „Fremdanteil Ξ " bezeichnet. Unter Berücksichtigung des unvermeidlichen Meßfehlers erscheint es vertretbar, immer dann von einem reinen Dimerengleichgewicht zu

sprechen, wenn der Fremdanteil den Wert

$$\Xi = 0{,}05 \qquad \text{Glg. 23}$$

auch bei höheren Konzentrationen nicht überschreitet.

Neben dem Anteil höherer Assoziate im Gleichgewicht, kann die Assoziationskurve eines reinen Dimerengleichgewichts außerdem durch Abweichungen des Aktivitätskoeffizienten ($\gamma < 1$) beeinflußt werden:

2.4 Der Einfluß des Aktivitätskoeffizienten

Anders als bei Elektrolyt-Lösungen, gibt es für Nichtelektrolyte in wenig polaren Lösungsmitteln keine Richtwerte für die Grenzkonzentration, oberhalb derer eine Lösung nicht mehr als ideal gelten kann. Nun mißt man bei der dampfdruckosmometrischen Bestimmung der Molmasse die effektive Teilchenzahl, also die Konzentration c_g, und eine Abnahme des Aktivitätskoeffizienten γ würde diesen Meßwert verringern. Analog zu Glg. 4 drückt man γ daher durch die Beziehung

$$\frac{1}{N} = \frac{c_g}{c_o} = \gamma \qquad \text{Glg. 24}$$

aus. Mit anderen Worten: Ein Experimentator, der von der Annahme ausginge, die Substanz sei monomer, würde einige der Assoziationskurven in Abb. 3 ganz formal durch Abnahme des Aktivitätskoeffizienten mit steigender Konzentration der Lösungen erklären können. Der Nachweis, daß die Lösungen

als ideal gelten dürfen, kann daher nicht ohne weiteres aus den Assoziationskurven erbracht werden. Dies wird erst durch den Nachweis möglich, daß die gelösten Komplexe im Festkörper dimer vorliegen, denn eine Abnahme des Aktivitätskoeffizienten müßte, wenn man die Dissoziation ausschließen würde, zu „Assoziationsgraden" $N \geq 2$ im gesamten Konzentrationsbereich führen.

Das Gegenteil wird jedoch festgestellt:

Bei hinreichend kleinen Gehalten, und damit $\gamma \longrightarrow 1$, findet man die Molmasse des Monomeren, was sich nur durch eine Dissoziation des Dimeren erklären läßt. Eine Änderung des Aktivitätskoeffizienten γ wird sich daher lediglich durch eine Abweichung der Assoziationskurve von ihrem theoretischen Verlauf zeigen, und zwar würde der Assoziationsgrad N mit zunehmender Konzentration höher liegen, als es die Dimerisation fordert:

Ein abnehmender Aktivitätskoeffizient hat somit die gleiche qualitative Wirkung auf den Verlauf der Meßpunktreihe, wie ein Anteil höherer Assoziate im Gleichgewicht!

Der Fremdanteil Ξ schließt folglich auch Abweichungen des Aktivitätskoeffizienten von $\gamma = 1$ mit ein. Wenn daher eine experimentelle Meßpunktreihe die Bedingung Glg. 23 erfüllt, ist es legitim, von einem reinen Dimerengleichgewicht zu sprechen.

3. Meßergebnisse

3.1 Vorbemerkungen

3.1.1 Erläuterungen zum Rechnerausdruck

Die Darstellung der Meßergebnisse erfolgt durch eine Computer-Graphik und einen korrespondierenden Rechner-Ausdruck.

Im Diagramm werden zunächst die Meßpunkte c_{oi}/N_i - für jede Meßreihe mit einem gesonderten Symbol - geplottet. (Die Achsenteilung wird für jedes Bild vom Rechner optimiert.) Die Abzisse trägt die Einheit $[mol/l]$,*) und die Gleichgewichtskonstanten K_{12} (" K_c ") werden in $[1/mol]$ angegeben.

Im korrespondierenden Rechnerausdruck erscheinen, unter der Annahme einer reinen Dimerisation, folgende Werte:

N: Gemessener Assoziationsgrad

$c_o(T)$: Temperaturkorrigierte molare Ausgangskonzentration in mol (Monomeres) pro Liter

[A]: Monomerenkonzentration im Gleichgewicht

[A2]: Dimerenkonzentration im Gleichgewicht

BETA: Bruchteil des (eingewogenen) Monomeren, der assoziiert vorliegt

K12: Gleichgewichtskonstante K_{12i}

P: Gewicht der K_{12i} für die Folgeberechnungen (vergl. Abschnitt 3.1.3)

---

*) Die Konzentrationen aller Proben wurden durch Wägen des Komplexes und des Lösungsmittels in einem bei 20°C genau bis zur Marke gefüllten 10-ml-Kölbchen bestimmt. Dadurch sind Molarität, Molalität und der Molenbruch bekannt.

3.1.2 Die Temperaturkorrektur der molaren Konzentration

Während die Bestimmung der Assoziationsgrade durch Division der entsprechenden Molenbrüche analog zu Glg. 4 erfolgt, benutzen wir für die Folgeberechnungen die temperaturabhängigen molaren Konzentrationen c_{oi}. Deshalb wird für jede Meßtemperatur ϑ (°C) eine Korrektur auf $c_o(\vartheta)$ - vom Rechner als " Co(T) " gedruckt - durchgeführt:

$$c_o(\vartheta) = c_o(2o) \cdot \frac{1 + \alpha\vartheta + \beta\vartheta^2}{1 + 2o\alpha + 4oo\beta} \qquad \text{Glg. 25}$$

Eine Untersuchung des Volumenausdehnungskoeffizienten verschiedener Lösungen mit der Steigrohrmethode zeigte nur sehr geringe Unterschiede zwischen Lösung und Solvens, so daß als Koeffizienten α und β die Literaturwerte [31] für das reine Lösungsmittel herangezogen wurden:

	Benzol	Toluol	$CHCl_3$
α	$1{,}16 \cdot 1o^{-3}$	$1{,}o3 \cdot 1o^{-3}$	$1{,}11 \cdot 1o^{-3}$
β	$2{,}23 \cdot 1o^{-6}$	$1{,}78 \cdot 1o^{-6}$	$4{,}67 \cdot 1o^{-6}$

3.1.3 Die Fehlerfortpflanzung bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

Die dampfdruckosmometrisch ermittelten Assoziationsgrade und die daraus abgeleiteten thermodynamischen Daten sind mit den folgenden Fehlern behaftet:

1. Konzentrationsfehler der Lösungen

2. Ablesefehler

3. „Zellenfehler": Hierunter seien alle diejenigen Abweichungen zusammengefaßt, die bei dem eigentlichen Meßvorgang im Dampfdruckosmometer entstehen. Sie werden, wie auch der Ablesefehler, im Abschnitt 5 noch genauer untersucht.

Diese drei Fehlerquellen rufen den eigentlichen Meßfehler σ_N der Assoziationsgrade hervor.

Ein ganz erheblicher Fehlerzuwachs entsteht nun aber durch

4. die rechnerische Fehlerfortpflanzung bei der Ableitung der Gleichgewichtskonstanten aus den gemessenen Assoziationsgraden. Die zugrunde liegende Glg. 13 enthält die Terme $(N - 1)$ im Zähler und $(2 - N)^2$ im Nenner. Für $N \rightarrow 1$ und $N \rightarrow 2$ ist daher mit einem unsymmetrischen und asymptotisch gegen $+\infty$ laufenden Fehler zu rechnen, der sich wie folgt aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt:

$$\sigma_{K_{12}} = \left| \frac{3N - 2}{c_o (2-N)^3} \cdot \sigma_N \right| \qquad \text{Glg. 26}$$

σ_N = abs. Fehler des Assoziationsgrades

($\sigma_{K_{12}}$ gibt den Mittelwert aus dem positiven und negativen Fehler wieder.)

In Abb. 9 wurde, basierend auf Glg. 26, der - von c_o unabhängige, relative - Fehler der Gleichgewichtskonstanten K_{12} als Funktion des gemessenen Assoziationsgrades N, sowie mit dessen relativem Fehler $\overline{\sigma}_N$ als Parameter, dargestellt:

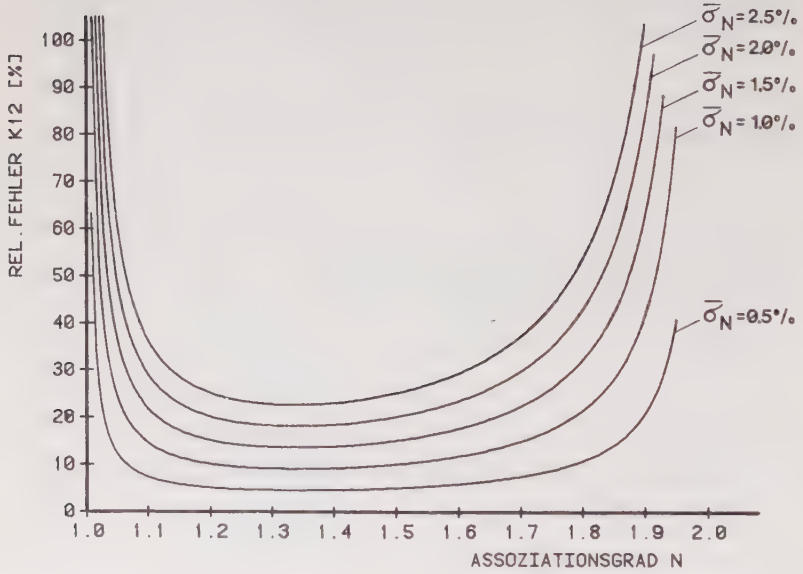


Abb. 9: Fehlerfortpflanzung bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_{12} aus den Assoziationsgraden

Diese Graphen belegen deutlich, daß

- die innerhalb einer Meßreihe berechneten Konstanten K_{12} (nicht die Assoziationsgrade !) in den Intervallen $1 < N < 1{,}2$ und $1{,}7 < N < 2$ mit einem unzulässig hohen Fehler behaftet sind, und

- daß man nur dann zuverlässige thermodynamische Daten des Gleichgewichts erhält, wenn der überwiegende Teil der Meßwerte im Bereich $1,2 < N < 1,7$ liegt.

Mit Ausnahme des $(Et_2PS_2)_2Cd$, dessen Assoziationsgleichgewicht hier nur qualitativ behandelt werden wird, überschreiten die experimentellen Werte die Grenze N = 1,7 nicht. Nun wurden bei der Molmassenbestimmung natürlicherweise auch solche Proben vermessen, deren Assoziationsgrade in dem Bereich $1 < N \leq 1,2$ lagen. Diese zur Aufstellung der Assoziationskurven sinnvollen Messungen sind, wie Abb. 9 zeigt, für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten jedoch ungeeignet. Man könnte diese Werte unberücksichtigt lassen, indem man eine Bewertungsschwelle $N_s = 1,2$ definierte und alle Meßwerte mit $N < N_s$ von den Folgeberechnungen ausschlösse. Von einer solchen - letztlich willkürlichen - Maßnahme soll abgesehen werden. Statt dessen ziehen wir sämtliche Meßwerte heran, ordnen jedoch denjenigen mit $N \leq 1,2$ ein für $N \rightarrow 1$ abnehmendes Gewicht P zu, während Assoziationsgrade $1,2 < N < 1,7$ mit dem Wert P = 1 versehen werden.

Um eine entsprechende Gewichtungsfunktion P = f (N) festzulegen, wird davon ausgegangen, daß das Gewicht P dem Quadrat des mittleren Fehlers umgekehrt proportional sein sollte, in unserem Fall also dem Quadrat des auf N = 1,3 bezogenen, relativen Fehlerzuwachses. Für N = 1,1 ergibt sich aus Abb. 9 (bei mittlerem $\overline{\sigma}_N$) ein Fehlerzuwachs von $\overline{\sigma}_{N_{1,1}} : \overline{\sigma}_{N_{1,3}} \simeq 1,4$. Daraus resultiert das Gewicht $P_{1,1} = 1/(1,4)^2 \simeq 0,5$, und es stellt sich nun die Frage, welche Funktion durch die Werte-

paare N_i/P_i: 1,2 / 1
1,1 / o,5
1,o / 0

festgelegt werden soll. Um eine stetige, aber rechnerisch nicht zu aufwendige Gewichtungsfunktion zu erhalten, wurden diese Punkte, wie in Abb. 1o dargestellt, durch einen modifizierten cos-Verlauf verknüpft:

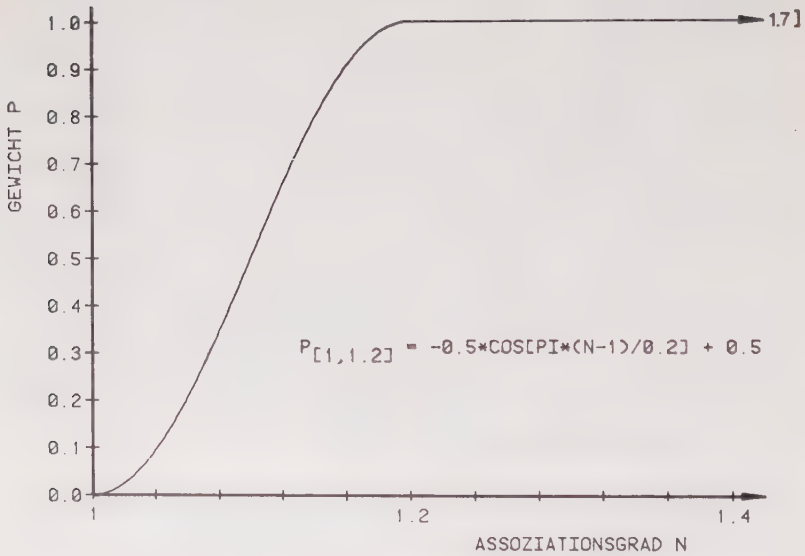


Abb. 1o: Gewichtung der K_{12i} für die Folgeberechnungen

Berücksichtigt man die Tatsache, daß jede Gewichtung ein gewisses Maß an Willkür enthält, erscheint die oben gezeigte Gewichtung vernünftiger, als der kategorische Ausschluß der Meßwerte mit $N \leq 1,2$ oder die kritiklose Anwendung der nicht

gewichteten Daten. Bei den weiterführenden Rechengängen werden die K_{12i} folglich mit dem Gewicht

$$p = \begin{cases} -0.5\cos\left[\pi \cdot (N-1)/0,2\right] + 0,5 & \text{für } 1 < N \leq 1,2 \\ 1 & \text{für } 1,2 < N < 1,7 \end{cases}$$

bewertet. Glg. 27

.1.4 Der Kurvenausgleich

Aus den für jeden Meßpunkt i gemäß Glg. 13 berechneten K_{12i} wird, unter Berücksichtigung des nach Glg. 27 bestimmten Gewichtes P_i, das gewichtete Mittel der Gleichgewichtskonstanten

$$\bar{K}_{12} = \frac{\sum_{i=1}^{q} P_i K_{12i}}{\sum_{i=1}^{q} P_i} \qquad \text{Glg. 28}$$

gebildet. Den mittleren Fehler dieses als „K12 DURCHSCHNITT" ausgedruckten (Mittel-) Wertes erhält man aus der Beziehung

$$S_{\bar{K}_{12}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{q} P_i (K_{12i} - \bar{K}_{12})^2}{(q-1)\sum_{i=1}^{q} P_i}} \qquad \text{Glg. 29}$$

Des besseren Überblicks wegen wird $s_{\overline{K}_{12}}$ - wie auch alle später berechneten mittleren Abweichungen - als relativer Fehler in Prozent angegeben. *)

Mit dem nach Glg. 28 berechneten, gewichteten Mittel $\overline{K}_{12}$ als Parameter wird nun eine reine Dimerenkurve gemäß Glg. 12 durch die Meßpunktreihe gelegt. Da dieser Graph dem theoretischen Verlauf für die Dimerisation entspricht, kann man aus der Computer-Graphik bereits qualitativ beurteilen, ob die Meßergebnisse die Annahme des Monomeren - Dimeren - Gleichgewichts bestätigen.

Dieses Ausgleichsverfahren für eine Assoziationskurve wird als „Kurvenausgleich" bezeichnet. Wurde ein Komplex aber bei verschiedenen Temperaturen vermessen, wird eine Ausgleichsrechnung über sämtliche Meßpunkte durchgeführt, die wir als „Feldausgleich" bezeichnen wollen. (Vergl. Abschnitt 3.5.3)

3.2 Die Auswahl der Lösungsmittel

Die hier untersuchten elektroneutralen Dithiophosphinato-Komplexe lösen sich bevorzugt in unpolaren Solventien, in Wasser aber praktisch nicht. Ihre Löslichkeit in Alkoholen ist stark temperaturabhängig, wodurch sich diese Lösungsmittel gut zum Umkristallisieren eignen; obschon jedoch osmometrische Messungen von $(Et_2PS_2)_2Zn$ in i-Propanol zeigten, daß auch in diesem Solvens eine konzentrationsabhängige Assoziation stattfindet, erscheinen weitergehende Messungen wegen

---

*) Auf die Angabe wahrscheinlicher Fehler wurde in dieser Arbeit grundsätzlich verzichtet!

der geringen Löslichkeit bei Raumtemperatur aber nicht sinnvoll: Einerseits nähert man sich nämlich bei Konzentrationen < o,oo5 mol/l der Nachweisgrenze des Verfahrens, und der Meßfehler steigt stark an; andererseits liegen bei diesen kleinen Gehalten sehr niedrige Assoziationsgrade vor, - mit der im Abschnitt 3.1 geschilderten hohen Fehlerfortpflanzung bei den weiterführenden Berechnungen.

Starke Elektronendonatoren als Lösungsmittel wurden aus prinzipiellen Gründen ausgeschlossen. Es ist nämlich bekannt, daß z.B. das $(Et_2PS_2)_2Zn$ bis zu 2 mol Pyridin addiert. Wenngleich noch nicht geklärt ist, ob dabei die Koordinationszahl auf sechs erhöht wird, oder ob die Chelatringe geöffnet werden und der Dithiophosphinato-Ligand nur noch einzähnig wirkt, würden sich solche oder ähnliche Wechselwirkungen der Assoziation überlagern und die Ergebnisse verfälschen bzw. eine Berechnung gar nicht zulassen. Diese Überlegungen gelten auch für das Dioxan, in dem Dithiophosphinato-Zn-Komplexe ebenfalls konzentrationsabhängig assoziiert sind [6].

Aus diesen Gründen wurde mit folgenden Lösungsmitteln gearbeitet, deren Auswahl dennoch eine Abstufung im Dipolcharakter gewährleistet:

a) Chloroform

In $CHCl_3$ weisen unsere Modellsubstanzen die höchste Löslichkeit auf, daher wird es besonders bei der Bestimmung der maximalen Zähligkeit (vergl. Abschnitt 2.3) herangezogen. Nachteilig ist sein niedriger Siedepunkt, so daß

nur in einem kleinen Temperaturintervall (3o - 45°C) gearbeitet werden kann.*)

b) Benzol

Die Bestimmung der thermodynamischen Daten des Lösungsgleichgewichts aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ist naturgemäß umso genauer, je weiter die Meßtemperaturen auseinander liegen (ΔH^o als konstant vorausgesetzt!). Benzol bietet hier die Möglichkeit des Vergleichs und - zusätzlich - der Einbeziehung kryoskopisch bestimmter Assoziationsgrade, und erlaubt damit Messungen im Temperaturintervall 5 - 6o°C. Zudem löst es unsere Modellsubstanzen hinreichend gut, so daß auch hier das Gleichgewicht auf einen Trimerenanteil hin untersucht werden kann.

c) Toluol

Das Lösungsvermögen dieses Solvens' reicht nicht mehr aus, um die maximale Zähligkeit präzise zu bestimmen. Andererseits hat man in Toluol ein genügend breites Temperaturintervall für zuverlässige Folgeberechnungen zur Verfügung. Ein weiterer Vorteil des Toluols liegt in seinem niedrigen Schmelzpunkt. Dadurch sind $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Untersuchungen bei sehr tiefen Temperaturen möglich (vergl. Abschnitt 3.1o), zu deren Interpretation die Korrelation mit dem Assoziationsverhalten erwünscht ist.

---

*) Das verwendete Dampfdruckosmometer regelt die Zellentemperatur durch eine Heizung. Die Meßtemperatur sollte daher 3o°C nicht unterschreiten, ihr Maximum aber mindestens 2o K unter dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels liegen.

3.3 Variation der Zentralatome

Ein Vergleich zwischen Zn-, Cd- und Hg(II)-Homologen

In Abb. 11 sind die in Chloroform und bei einer Temperatur von 37°C gemessenen Werte c_{oi}/N_i für die Komplexe $(Et_2PS_2)_2M$ (M = Zn, Cd, Hg) mit unterschiedlichen Symbolen dargestellt, sowie jeweils die entsprechende, durch „Kurvenausgleich" ermittelte, reine Dimerisationskurve eingezeichnet. Die zu jedem Meßpunkt gehörenden Werte sind in Tab. 1 ausgedruckt: *)

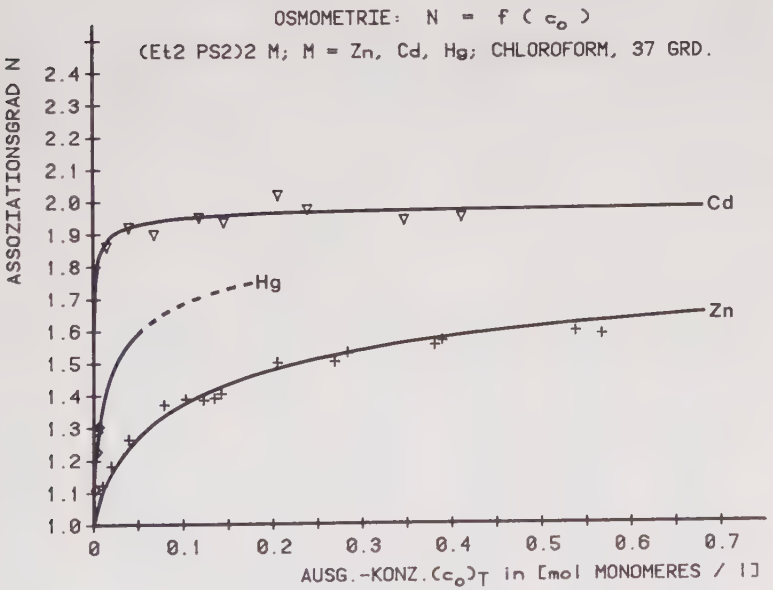


Abb. 11: Einfluß des Zentralatoms auf die Assoziation

---

*) Der Rechner schreibt statt $a \cdot 10^{(\pm)b}$: a E ± b

(Et2 PS2)2 Cd in Chloroform 37.0 GRD.

N	(Co)T	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.860	0.0147	0.0011	0.0068	0.92	5.56E+003	1.00
1.920	0.0391	0.0016	0.0187	0.96	7.06E+003	1.00
1.898	0.0678	0.0036	0.0321	0.95	2.42E+003	1.00
1.950	0.1173	0.0030	0.0571	0.97	6.32E+003	1.00
1.935	0.1448	0.0049	0.0700	0.97	2.96E+003	1.00
2.019	0.2057	-0.0019	0.1038	1.01	2.77E+004	1.00
1.973	0.2388	0.0033	0.1178	0.99	1.10E+004	1.00
1.940	0.3467	0.0107	0.1680	0.97	1.46E+003	1.00
1.950	0.4112	0.0105	0.2003	0.97	1.80E+003	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 7367.64(1/mol) ±37.2%

(Et2 PS2)2 Hg in Chloroform 37.0 GRD.

N	(Co)T	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.110	0.0022	0.0018	0.0002	0.20	7.01E+001	0.58
1.226	0.0044	0.0028	0.0008	0.37	1.05E+002	1.00
1.290	0.0051	0.0028	0.0011	0.45	1.46E+002	1.00
1.303	0.0066	0.0035	0.0015	0.47	1.24E+002	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 115.98(1/mol) ±12.5%

(Et2 PS2)2 Zn in Chloroform 37.0 GRD.

N	(Co)T	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.123	0.0099	0.0077	0.0011	0.22	1.82E+001	0.68
1.182	0.0197	0.0137	0.0030	0.31	1.63E+001	0.98
1.264	0.0395	0.0230	0.0082	0.42	1.56E+001	1.00
1.371	0.0789	0.0362	0.0214	0.54	1.63E+001	1.00
1.386	0.1024	0.0452	0.0286	0.56	1.40E+001	1.00
1.385	0.1226	0.0543	0.0340	0.56	1.15E+001	1.00
1.390	0.1345	0.0590	0.0377	0.56	1.08E+001	1.00
1.404	0.1420	0.0603	0.0409	0.58	1.12E+001	1.00
1.501	0.2048	0.0681	0.0684	0.67	1.47E+001	1.00
1.502	0.2691	0.0892	0.0899	0.67	1.13E+001	1.00
1.540	0.2839	0.0872	0.0984	0.69	1.29E+001	1.00
1.552	0.3808	0.1099	0.1354	0.71	1.12E+001	1.00
1.567	0.4390	0.1075	0.1408	0.72	1.22E+001	1.00
1.595	0.5387	0.1367	0.2008	0.75	1.07E+001	1.00
1.586	0.5680	0.1483	0.2098	0.74	9.55E+000	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 13.00(1/mol) ± 4.9%

Tab. 1: Meßpunkt - Daten zu Abb. 11

Der Hg-Komplex ist nur wenig löslich. Die gemessenen Assoziationsgrade deuten darauf hin, daß seine Gleichgewichtskonstante zwischen denjenigen der homologen Zn- und Cd-Verbindungen liegt.

Eine solche Aussage sollte jedoch nicht nur wegen der Fehlerfortpflanzung (vergl. Abschnitt 3.1.3) mit Skepsis betrachtet werden:

Bei den analogen Dithiophosphato-Komplexen des Zn, Cd und Hg fällt nämlich auf, daß sie die gleiche Reihenfolge bei den Gleichgewichtskonstanten aufweisen.[17] Die Röntgenstrukturanalyse des $\left[(i\text{-PrO})_2PS_2\right]_2Hg$[32] zeigt darüber hinaus, daß dieser Komplex nicht dimerisiert, sondern über einfache Ligandenbrücken polymerisiert ist. Wie auch im $\left[(EtO)_2PS_2\right]_2Zn$[18], liegt dabei der zweite Ligand eines jeden Zentralatoms als Chelatring vor. *)

Wegen der ähnlichen Koordinationssphären der Dithiophosphato- und -phosphinato-Komplexe muß eine analoge Struktur des $(Et_2PS_2)_2Hg$ und damit die Notwendigkeit eines gänzlich anderen rechnerischen Ansatzes in Erwägung gezogen werden. Deshalb und wegen seiner geringen Löslichkeit ist das $(Et_2PS_2)_2Hg$ zur Untersuchung des Assoziationsgleichgewichts wenig geeignet.

Der Cd-Komplex dissoziiert offenkundig nur geringfügig. Die gemessenen Assoziationsgrade sind so hoch, daß sie, nach den Ausführungen im Abschnitt 3.1.3, für Folgeberechnungen - also auch für die Mittelwertbildung - sämtlich mit einem

---

*) Di-isopropyl-dithiophosphato-Zn und -Cd bilden im Festkörper Dimere.[33]

Gewicht P→O zu versehen sind. Dieses (rein mathematische) Problem entsteht durch die Singularität der Funktion Glg. 13 an der Stelle N = 2, und der in Tab. 1 ausgedruckte Wert „K12 DURCHSCHNITT" ist mit einem äußerst großen relativen Fehler behaftet. Auf der anderen Seite zeigt die Abb. 3, daß sich Dimerenkurven mit $K_{12} > 1000$ nur noch geringfügig unterscheiden, so daß der Graph mit dem Parameter K_{12} = 7370 l/mol den Verlauf der Meßpunktreihe für das $(Et_2PS_2)_2Cd$ in Abb. 11 augenscheinlich richtig beschreibt: Hier liegt eine nahezu ideale Assoziationskurve eines reinen Monomeren-Dimeren-Gleichgewichts vor, die aber, wegen der hohen rechnerischen Fehlerfortpflanzung, nicht zur Bestimmung thermodynamischer Daten des Lösungsgleichgewichts geeignet ist.

Anders der Zn-Komplex: Hier liegt die Mehrzahl der Meßwerte im Bereich kleinster Fehlerfortpflanzung ($1,2 < N < 1,7$) und der Verlauf der Meßpunktreihe wird offenbar recht genau durch die reine Dimerisationskurve mit K_{12} = 13,0 l/mol beschrieben.

Es gibt noch einen weiteren tetraedrischen Dithiophosphinato-Komplex des Typs $(Et_2PS_2)_2M$, nämlich die Co(II)-Verbindung, für die eine Dimerenstruktur im Festkörper nachgewiesen wurde [8]. Die Gleichgewichtskonstante ist hier jedoch so klein, daß die Assoziationskurve sehr flach verläuft und für Folgeberechnungen nicht auszuwerten ist [25].

Die Dithiophosphinato-Zn-Komplexe stellen daher die für unsere Problemstellung geeignetsten Modellsubstanzen dar.

3.4 Der Nachweis der reinen Dimerisation

3.4.1 Der Fremdanteil Ξ im Lösungsgleichgewicht des $(Et_2PS_2)_2Cd$

Wie bereits in den Abschnitten 2.3 und 2.4 dargelegt, wird diese Untersuchung mit Hilfe des Optimierungsprogramms AIOLOS durchgeführt. Einen entsprechenden Rechnerausdruck zeigt Tab. 2:

BERECHNUNG DER K12 UND K13 IM GLEICHGEWICHT [A]<>[A2]<>[A3]

(Et2 PS2)2 Cd in Chloroform 37 GRD.

GEFUNDENES OPTIMUM: K12 =5350.00
K23 = 0.00
K13 = 3.21

Co(T)	N gem	N ber	[A3]:[A2]
0.01467	1.86000	1.85897	0.00000
0.03911	1.92000	1.90969	0.00000
0.06776	1.89800	1.92998	0.00000
0.11730	1.95000	1.94613	0.00000
0.14484	1.93500	1.95127	0.00000
0.20569	2.01900	1.95887	0.00000
0.23885	1.97300	1.96165	0.00000
0.34670	1.94000	1.96801	0.00000
0.41120	1.95000	1.97057	0.00000

KONTROLLE:	K12	K13	FEHLER
MITTE:	5350.00000	3.21000	3.01485E-002
O	5403.50000	3.21000	3.01788E-002
NO	5387.83021	5.25283	3.01865E-002
N	5350.00000	6.09900	3.01809E-002
NW	5312.16979	5.25283	3.01945E-002
W	5296.50000	3.21000	3.01558E-002
SW	5312.16979	1.16717	3.03420E-002
S	5350.00000	0.32100	5.05687E-002
SO	5387.83021	1.16717	3.02892E-002

Tab. 2: Nachweis der reinen Dimerisation (I)

Neben der Angabe der für das Optimum ermittelten Gleichgewichtskonstanten K_{12}, K_{23} und K_{13}, druckt AIOLOS für jede Probe

- die temperatur-korrigierte Ausgangskonzentration in mol Monomeres pro Liter als „Co(T)",
- den gemessenen („N gem") wie
- den für die optimierte Kurve berechneten Assoziationsgrad („N ber") und
- den Fremdanteil Ξ als „[A3]:[A2]" aus.

Sodann erfolgt die Überprüfung des Minimums der Fehlerfunktion $\sigma = f(K_{12}, K_{13})$ in der schon beschriebenen Weise an acht Punkten. Die jeweils als „FEHLER" angegebenen Standardabweichungen belegen die Richtigkeit des ermittelten Optimums.

Natürlicherweise muß der durch AIOLOS bestimmte, optimale Wert der K_{12} für ein Dimeren-Gleichgewicht mit dem arithmetischen Mittel („K12 DURCHSCHNITT") aus den K_{12i} übereinstimmen; sie müssen jedoch keineswegs exakt gleich sein. Zum einen ist nämlich das gewichtete Mittel mit dem ausgedruckten Fehler behaftet und, wegen der unsymmetrischen Fehlerfortpflanzung, geringfügig zu höheren Werten verschoben; zum anderen berücksichtigt AIOLOS grundsätzlich einen kleinen Trimerenanteil ($K_{13} \neq 0$), hat dafür aber keine Singularität bei N = 2, so daß die durch Optimierung ermittelten Werte K_{12} (bei $K_{13} \rightarrow 0$) sogar als zuverlässiger gelten dürften.

Die in Tab. 2 angegebenen Werte bestätigen die schon qualitativ getroffene Feststellung, daß $(Et_2PS_2)_2Cd$ in Chloroform „rein" dimerisiert, und daß der Aktivitätskoeffizient $\gamma = 1$ ist.

3.4.2 Der Fremdanteil im Lösungsgleichgewicht:

$(Et_2PS_2)_2Zn$ in Chloroform

BERECHNUNG DER K12 UND K13 IM GLEICHGEWICHT [A]<>[A2]<>[A3]

(Et2 PS2)2 Zn in Chloroform 37 GRD.

GEFUNDENES OPTIMUM: K12 = 12.53
K23 = 0.00
K13 = 0.00

Co(T)	N gem	N ber	[A3]:[A2]
0.00986	1.12300	1.12733	0.00000
0.01973	1.18200	1.17009	0.00000
0.03945	1.26400	1.24410	0.00000
0.07890	1.37100	1.33644	0.00000
0.10241	1.38800	1.37415	0.00000
0.12231	1.38500	1.40101	0.00000
0.13454	1.39000	1.41580	0.00000
0.14196	1.40400	1.42306	0.00000
0.20483	1.50100	1.47860	0.00000
0.26907	1.50200	1.51930	0.00000
0.28393	1.53000	1.52686	0.00000
0.38082	1.55200	1.56913	0.00000
0.38903	1.56700	1.57237	0.00000
0.53823	1.59500	1.61693	0.00000
0.56795	1.58600	1.62395	0.00000

KONTROLLE:	K12	K13	FEHLER
MITTE:	12.53477	0.00010	2.19829E-002
O	12.66012	0.00010	2.53460E-002
NO	12.62340	0.00016	2.39226E-002
N	12.53477	0.00019	2.42279E-002
NW	12.44614	0.00016	2.39081E-002
W	12.40942	0.00010	2.46772E-002
SW	12.44614	0.00004	5.27317E-002
S	12.53477	0.00001	8.78822E-001
SO	12.62340	0.00004	1.60707E-001

Tab. 3: Nachweis der reinen Dimerisation (II)

Auch hier bestätigt die Optimierung, daß es sich um ein

reines Dimerengleichgewicht handelt, und daß keine Abweichung des Aktivitätskoeffizienten von eins vorliegt. Das Optimum K_{12} (AIOLOS) = 12,53 l/mol stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem gewichteten Mittel $\bar{K}_{12}$ = 13,o l/mol ± 4,9 % überein.

Bei den im folgenden aufgeführten Meßergebnissen wird zu jeder geeigneten (vergl. Abschnitt 2.3.3) Meßpunktreihe ein entsprechender AIOLOS-Ausdruck wiedergegeben. Es sei aber schon hier vorweggenommen, daß auch in Benzol und Toluol keine signifikanten Abweichungen von der reinen Dimerenkurve festgestellt werden konnten.

3.5 Die Variation der Temperatur und die Bestimmung von ΔH^o, ΔG^o und ΔS^o

3.5.1 Die Assoziationskurven des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol

Wie bereits erwähnt, stellt Zink das für unsere Problemstellung geeignetste Zentralatom dar, und das Lösungsmittel mit dem in der Dampfdruckosmometrie größten Intervall möglicher Meßtemperaturen ist das Toluol.

Eine Bestimmung der thermodynamischen Daten des Lösungsgleichgewichts: $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol verspricht daher einen minimalen Fehler.

Auf den folgenden Seiten sind die Meßergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengestellt:

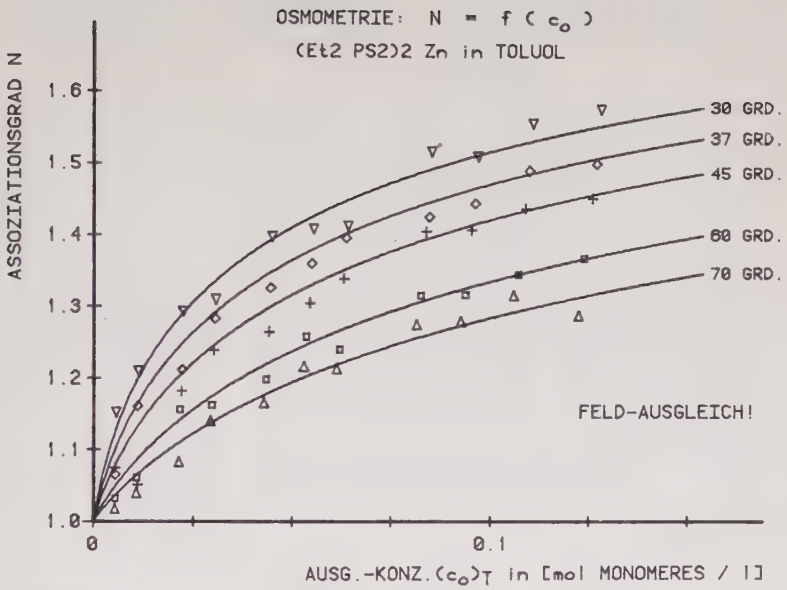


Abb. 12: Ausgeglichene Assoziationskurven in Toluol bei dichter Temperaturfolge

(Et2 PS2)2 Zn in Toluol 30.0 GRD.

N	(Co)T	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.152	0.0056	0.0041	0.0007	0.26	4.34E+001	0.86
1.210	0.0112	0.0073	0.0019	0.35	3.63E+001	1.00
1.293	0.0224	0.0123	0.0051	0.45	3.38E+001	1.00
1.310	0.0307	0.0162	0.0073	0.47	2.78E+001	1.00
1.398	0.0448	0.0193	0.0128	0.57	3.42E+001	1.00
1.408	0.0554	0.0233	0.0161	0.58	2.96E+001	1.00
1.413	0.0641	0.0266	0.0187	0.58	2.64E+001	1.00
1.517	0.0853	0.0272	0.0291	0.68	3.94E+001	1.00
1.510	0.0969	0.0315	0.0327	0.68	3.31E+001	1.00
1.556	0.1108	0.0316	0.0396	0.71	3.96E+001	1.00
1.576	0.1281	0.0345	0.0468	0.73	3.94E+001	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 34.72(1/mol) ± 4.6%

=> DELTA-G-R(30): -8941(J/mol) ± 1.3%

Fortsetzung der Tabelle 4 :

(Et2 PS2)2 Zn in Toluol 37.0 GRD.

N	(Co)T	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.065	0.0056	0.0049	0.0003	0.12	1.42E+001	0.24
1.161	0.0111	0.0080	0.0015	0.28	2.39E+001	0.91
1.212	0.0223	0.0145	0.0039	0.35	1.86E+001	1.00
1.283	0.0304	0.0170	0.0067	0.44	2.32E+001	1.00
1.326	0.0445	0.0226	0.0109	0.49	2.14E+001	1.00
1.360	0.0550	0.0259	0.0146	0.53	2.17E+001	1.00
1.396	0.0636	0.0275	0.0180	0.57	2.38E+001	1.00
1.425	0.0846	0.0342	0.0252	0.60	2.16E+001	1.00
1.444	0.0962	0.0370	0.0296	0.61	2.16E+001	1.00
1.490	0.1099	0.0376	0.0362	0.66	2.55E+001	1.00
1.500	0.1271	0.0424	0.0424	0.67	2.36E+001	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 22.29(l/mol) ± 3.1%

=> DELTA-G-R(37): -8005(J/mol) ± 1.0%

(Et2 PS2)2 Zn in Toluol 45.0 GRD.

N	(Co)T	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.075	0.0055	0.0047	0.0004	0.14	1.71E+001	0.31
1.051	0.0110	0.0100	0.0005	0.10	5.40E+000	0.15
1.182	0.0221	0.0153	0.0034	0.31	1.46E+001	0.98
1.239	0.0302	0.0185	0.0058	0.39	1.70E+001	1.00
1.265	0.0441	0.0256	0.0092	0.42	1.41E+001	1.00
1.305	0.0545	0.0290	0.0127	0.47	1.51E+001	1.00
1.339	0.0630	0.0311	0.0160	0.51	1.65E+001	1.00
1.405	0.0839	0.0355	0.0242	0.58	1.92E+001	1.00
1.407	0.0953	0.0402	0.0276	0.58	1.71E+001	1.00
1.437	0.1089	0.0427	0.0331	0.61	1.82E+001	1.00
1.452	0.1260	0.0475	0.0392	0.62	1.73E+001	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 16.40(l/mol) ± 4.0%

DELTA-G-R(45): -7399(J/mol) ± 1.4%

Fortsetzung der Tabelle 4 :

(Et2 PS2)2 Zn in Toluol 60.0 GRD.

N	(Co)T	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.032	0.0054	0.0051	0.0002	0.06	6.50E+000	0.06
1.061	0.0108	0.0096	0.0006	0.11	6.78E+000	0.21
1.156	0.0217	0.0158	0.0029	0.27	1.17E+001	0.89
1.162	0.0296	0.0214	0.0041	0.28	9.04E+000	0.91
1.198	0.0434	0.0290	0.0072	0.33	8.51E+000	1.00
1.258	0.0536	0.0316	0.0110	0.41	1.10E+001	1.00
1.240	0.0619	0.0380	0.0120	0.39	8.32E+000	1.00
1.315	0.0825	0.0430	0.0198	0.48	1.07E+001	1.00
1.316	0.0937	0.0487	0.0225	0.48	9.49E+000	1.00
1.345	0.1071	0.0522	0.0275	0.51	1.01E+001	1.00
1.368	0.1238	0.0572	0.0333	0.54	1.02E+001	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 9.78(1/mol) ± 3.8%

=> DELTA-G-R(60): -6317(J/mol) ± 1.7%

(Et2 PS2)2 Zn in Toluol 70.0 GRD.

N	(Co)T	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.018	0.0054	0.0052	0.0001	0.04	3.55E+000	0.02
1.040	0.0107	0.0099	0.0004	0.08	4.22E+000	0.10
1.083	0.0214	0.0181	0.0016	0.15	4.99E+000	0.37
1.140	0.0293	0.0221	0.0036	0.25	7.37E+000	0.79
1.165	0.0428	0.0307	0.0061	0.28	6.43E+000	0.93
1.216	0.0529	0.0341	0.0094	0.36	8.07E+000	1.00
1.213	0.0612	0.0397	0.0107	0.35	6.81E+000	1.00
1.275	0.0815	0.0463	0.0176	0.43	8.18E+000	1.00
1.279	0.0926	0.0522	0.0202	0.44	7.41E+000	1.00
1.316	0.1058	0.0550	0.0254	0.48	8.40E+000	1.00
1.288	0.1224	0.0677	0.0274	0.45	5.98E+000	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 7.19(1/mol) ± 4.4%

=> DELTA-G-R(70): -5628(J/mol) ± 2.2%

Tab. 4: Meßpunkt - Daten zu Abb. 12

Wie schon im Abschnitt 3.3 werden auch hier die Meßergebnisse in einem Diagramm (Abb. 12) und einem zugeordneten Rechnerausdruck (Tab. 4) dargestellt. Letzterer wurde durch den Wert „=>DELTA-G-R(ϑ)" erweitert, welcher die freie molare Reaktionsenthalpie bei der betreffenden Temperatur angibt und aus dem gewichteten Mittel $\bar{K}_{12}$ („K12 DURCHSCHNITT") analog zu Glg. 1

$$\Delta G^{R}_{(\vartheta)} = - RT \ln \bar{K}_{12}$$

errechnet wird. Der mittlere relative Fehler dieses (Mittel-) Wertes ist, wegen des Übergangs zum Logarithmus, kleiner als derjenige der zugehörigen Gleichgewichtskonstanten und wird mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes ermittelt:

$$S_{\Delta G^{R}_{(\vartheta)}} = \sqrt{\left(\frac{d\Delta G^{R}_{(\vartheta)}}{d\bar{K}_{12}} \cdot S_{\bar{K}_{12}}\right)^2} = \left| - \frac{RT}{\bar{K}_{12}} \cdot S_{\bar{K}_{12}} \right| \qquad \text{Glg. 3o}$$

Die Zahlenwerte und die Lage der Assoziationskurven bei den verschiedenen Temperaturen gestatten sofort eine erste Deutung des Lösungsgleichgewichts:
Die Beträge der Gleichgewichtskonstanten sind im Intervall der zugänglichen Temperaturen stets größer als eins und steigen mit abnehmender Temperatur. ΔG^{o} ist daher negativ, und die Assoziation ist mit einer Abnahme der Entropie verbunden. (Glg. 2b) Da sich die Lösungen (mit ihren Umgebung) wie reversible Systeme verhalten, folgt weiter:

$$\Delta H^{o} < T \cdot \Delta S^{o}$$

Die Assoziationsreaktion ist also im Bereich $\sim 273 < T < \sim 373$ sowohl exotherm als auch exergonisch, woraus folgt:

Das dimere $\left[(Et_2PS_2)_2Zn\right]_2$ weist eine kleinere innere Energie auf als die monomere Form $(Et_2PS_2)_2Zn$!

Diese qualitative Interpretation wird bei der späteren Diskussion vertieft werden. Zunächst ist noch eine weitere Anmerkung zur Abb. 12 erforderlich:

Die den Graphen zugrunde liegenden Gleichgewichtskonstanten wurden nämlich nicht, wie die Kurven in Abb. 11, durch einen „Kurvenausgleich", also aus dem Mittelwert $\bar{K}_{12}$ der betreffenden Meßtemperatur ermittelt, sondern erst nach einer Ausgleichsrechnung über alle Meßpunkte $N_{ij} = f(c_{oij}, T_j)$. Ihr Verlauf entspricht jeweils dem einer reinen Dimerenkurve gemäß Glg. 12, und ihr Abstand untereinander gehorcht, bei einer gegebenen Temperatur, exakt der VAN'T HOFFschen Reaktionsisobaren (Glg. 3).

Um diese Kurvenschar, und damit zugleich den „vollständigen Satz" thermodynamischer Daten (ΔH^o, ΔG^o und ΔS^o) des Lösungsgleichgewichts zu bestimmen, wurde der bereits erwähnte „Feldausgleich" konzipiert. Die Berechnungen, aber auch die graphischen Darstellungen, werden durch das BASIC-Programm „TALOS" (Thermodynamische Ausgleichsrechnung für Lösungsgleichgewichte in der Osmometrie) ausgeführt. Bevor dessen mathematische Grundlagen diskutiert werden, sei zunächst noch der Fremdanteil Ξ dieses Gleichgewichts untersucht:

3.5.2 Der Fremdanteil im Lösungsgleichgewicht: $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol

Durch das geringe Lösungsvermögen des Toluols ist die Bestimmung des Fremdanteils Ξ nur mit einem großen Fehler möglich, der sich in einem hohen Wert für K_{13} äußert. Mit dieser Einschränkung und Glg. 23 wird aus Tab. 5 deutlich, daß auch in Toluol ein reines Dimerengleichgewicht vorliegt.

BERECHNUNG DER K12 UND K13 IM GLEICHGEWICHT [A]<>[A2]<>[A3]

(Et2 PS2)2 Zn in Toluol 30 GRD.

GEFUNDENES OPTIMUM: K12 = 30.97
K23 = 1.01
K13 = 31.38

Co(T)	N gem	N ber	[A3]:[A2]
0.00561	1.15200	1.12096	0.00446
0.01121	1.21000	1.19306	0.00769
0.02242	1.29300	1.28556	0.01269
0.03066	1.31000	1.33250	0.01568
0.04485	1.39800	1.39251	0.02007
0.05541	1.40800	1.42682	0.02292
0.06408	1.41300	1.45067	0.02507
0.08531	1.51700	1.49786	0.02978
0.09694	1.51000	1.51896	0.03212
0.11079	1.55600	1.54094	0.03472
0.12810	1.57600	1.56474	0.03775

KONTROLLE:	K12	K13	FEHLER
MITTE:	30.97028	31.37972	2.21492E-002
O	31.27998	31.37972	2.21940E-002
NO	31.18928	31.60161	2.21760E-002
N	30.97028	31.69352	2.21497E-002
NW	30.75129	31.60161	2.21680E-002
W	30.66058	31.37972	2.21947E-002
SW	30.75129	31.15783	2.21763E-002
S	30.97028	31.06592	2.21497E-002
SO	31.18928	31.15783	2.21679E-002

Tab. 5: Nachweis der reinen Dimerisation (III)

3.5.3 Der Feldausgleich und das Programm „TALOS"

3.5.3.1 Grundlagen

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_{12} kann man entweder nach Glg. 3, oder - für unsere Problemstellung: zweckmäßiger - durch Kombination der Glgn. 1 und 2a beschreiben; nach einfacher Umformung resultiert:

$$\ln K_{12} = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad *) \qquad \text{Glg. 31}$$

Den Graphen dieser linearen Funktion geben wir die Bezeichnung „ARRHENIUS-Gerade". Sie bildet die Basis des Feldausgleichs und wird mit Hilfe des Programms TALOS wie folgt berechnet:

3.5.3.2 Die Fehlerrechnung

Die Summe der gewichteten Fehlerquadrate einer linearen Ausgleichsgeraden

$$y = bx + a \qquad \text{Glg. 32}$$

für q Meßpunkte x_i/y_i mit den Gewichten P_i beträgt

$$S = \sum P_i \, (y_i - bx_i - a)^2. \qquad \text{Glg. 33}$$

Zur Ermittlung der Konstanten a und b setzt man die partiellen Ableitungen der Glg. 33 gleich null und erhält (unter Benutzung der GAUSS-schen Schreibweise: $\sum x_i = (X)$):

---

*) Die tatsächliche Linearität der Meßwerte [$\ln K = f(c_o, N, T)$!] ist der (indirekte) Beweis unserer Annahme, daß ΔH^o wie auch ΔS^o im betrachteten Temperaturbereich als konstant anzusehen sind. (vergl. Abschnitt 3.5.4.2)

$$a = \frac{(pY)(pX^2) - (pXY)(pX)}{(p)(pX^2) - (pX)^2} \qquad \text{Glg. 34}$$

und

$$b = \frac{(p)(pXY) - (pX)(pY)}{(p)(pX^2) - (pX)^2} \; . \qquad \text{Glg. 35}$$

Die Standardabweichungen m_a und m_b der Konstanten a und b errechnen sich, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der mittlere Fehler eines Einzelwertes mit dem Gewicht P_i aus der Standardabweichung m_y (Einzelwert mit P = 1) gemäß

$$m_{y_i} = \frac{m_y}{\sqrt{P_i}} \qquad \text{Glg. 36}$$

bestimmt werden kann, nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zu

$$m_a = m_y \cdot \sqrt{\frac{(pX^2)}{(p)(pX^2) - (pX)^2}} \qquad \text{Glg. 37}$$

sowie

$$m_b = m_y \cdot \sqrt{\frac{(p)}{(p)(pX^2) - (pX)^2}} \qquad \text{Glg. 38}$$

Diese Gleichungen erlauben es, die ARRHENIUS-Gerade in der allgemeinen Form

$$y = (b \pm m_b) \cdot x + (a \mp m_a) \quad ^{*)} \qquad \text{Glg. 39}$$

---

*) Der Vorzeichenwechsel $\pm \longrightarrow \mp$ drückt die lineare Abhängigkeit von m_a und m_b aus.

bzw. speziell als

$$\ln K_{12} = \left[\left(-\frac{\Delta H^o}{R}\right) \pm m_b\right] \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^o}{R} \mp m_a \qquad \text{Glg. 4o}$$

auszudrücken und graphisch darzustellen.

Diese - allgemein übliche - Methode der Ausgleichsrechnung hat jedoch den Nachteil einer unsymmetrischen Fehlerfortpflanzung beim Übergang der fehlerbehafteten Konstanten K_{12} zu ihren Logarithmen. Der Mittelwert Γ der $(\ln K_{12})_i$ liegt niedriger, als es dem Durchschnittswert $\bar{K}_{12}$ der Gleichgewichtskonstanten entspricht. In Abb. 13 wird dieser Sachverhalt skizziert:

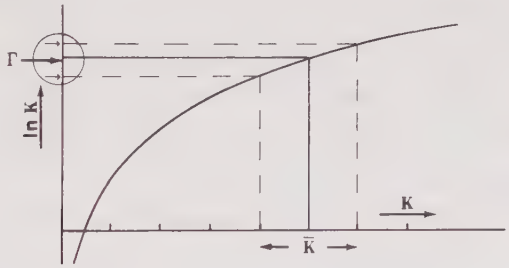


Abb. 13: Fehlerfortpflanzung beim Logarithmieren der K_{12i}

Der Fehler des logarithmischen Ausgleichs liegt, bei Gleichgewichtskonstanten bis zu einigen 1o l/mol, in der Größenordnung eines Prozentes. Er wird in dieser Arbeit umgangen, indem die in AIOLOS ausgearbeitete Optimierung auch im Programm TALOS eingesetzt wird, und ΔH^o und ΔS^o mit Hilfe der ent-logarithmierten Glg. 4o:

$$K_{12} = e^{\frac{\Delta S^o}{R}} \left(e^{-\frac{\Delta H^o}{R}}\right)^{\frac{1}{T}} \qquad \text{Glg. 41}$$

bestimmt werden. Als Zielfunktion für TALOS dient die Summe der gewichteten Fehlerquadrate

$$S_{TALOS} = \sum P_i (K_{12i} - X \cdot Y^{\frac{1}{T}})^2, \qquad \text{Glg. 42}$$

deren Minimum durch Optimierung der Variablen

$$X = e^{\frac{\Delta S^o}{R}} \quad \text{und} \quad Y = e^{-\frac{\Delta H^o}{R}}$$

ermittelt wird. Als Startbedingungen werden die durch den logarithmischen Ausgleich (Glg. 34 - 4o) gefundenen Werte vorgegeben.

Die auf diese Weise ermittelten thermodynamischen Daten werden jeweils in einer Tabelle („AUSGLEICHSRECHNUNG UEBER DAS KURVENFELD") zusammengefaßt:

Wie in Tab. 6 wird dort zunächst die Gleichung der ARRHENIUS-Geraden mit den jeweiligen Standardabweichungen ausgedruckt. Unter „STANDARDABWEICHUNG" ist der absolute mittlere Fehler des Einzelwertes $\ln K_{12i}$ mit dem Gewicht P = 1 zu verstehen, während mit „LINEARITAET" die Ungenauigkeit wiedergegeben wird, die der durch Glg. 4o dargestellten linearen Abhängigkeit als solcher innewohnt [34]. Sie wird formal wie der mittlere Fehler eines Mittelwertes berechnet.

„DELTA-G-NULL" bezeichnet die freie molare Reaktionsenthalpie bei 298,16 K. Als ihr relativer Fehler wird auch hier der Fehler des Einzelwertes angegeben.

Abschließend wird verglichen, wie weit sich die K_{12}-Werte des Kurven- und des Feldausgleichs unterscheiden:

3.5.4 ΔH^{o}, ΔG^{o} und ΔS^{o} für $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol

3.5.4.1 Der Rechnerausdruck

```
        AUSGLEICHSRECHNUNG UEBER DAS KURVENFELD:
        ========================================
    (Et2 PS2)2 Zn in Toluol bei 30,37,45,60 und 70 GRD.
    ===================================================

ARRHENIUS-GERADE: ln K12 = [ 4015 ± 152.4 ]/T -9.75 ∓ 0.477

          STANDARDABWEICHUNG:   0.14716
          LINEARITAET:          0.02130


          DELTA-G-NULL:          -9.20 (kJ/mol) ± 4.0%
          DELTA-H-NULL:         -33.38 (kJ/mol) ± 3.8%
          DELTA-S-NULL:         -81.1 (J/mol/K) ± 4.9%

VERGLEICH ZW. KURVEN(K)- UND FELD-AUSGLEICH(F):

                GRD.(C)      K12 (K)      K12 (F)
                  30.0        34.72        32.83
                  37.0        22.29        24.34
                  45.0        16.40        17.58
                  60.0         9.78         9.96
                  70.0         7.19         7.01
```

Tab. 6: TALOS - Ausdruck für $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol

Die Daten in Tab. 6 bestätigen mit befriedigender Genauigkeit die bereits qualitativ getroffene Feststellung, daß die Assoziationsreaktion exotherm und mit einer Abnahme der Entropie verbunden ist:

Das Lösungsgleichgewicht des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol wird im untersuchten Temperaturbereich durch entgegengesetzt wirkende, etwa gleich große Terme ΔH^{o} und $T \cdot \Delta S^{o}$ bestimmt.

Zur Veranschaulichung dieser numerischen Daten wird nun, wie auch bei allen weiteren gleichartigen Untersuchungen, die ARRHENIUS-Gerade graphisch dargestellt:

3.5.4.2 Die graphische Darstellung der ARRHENIUS-Geraden

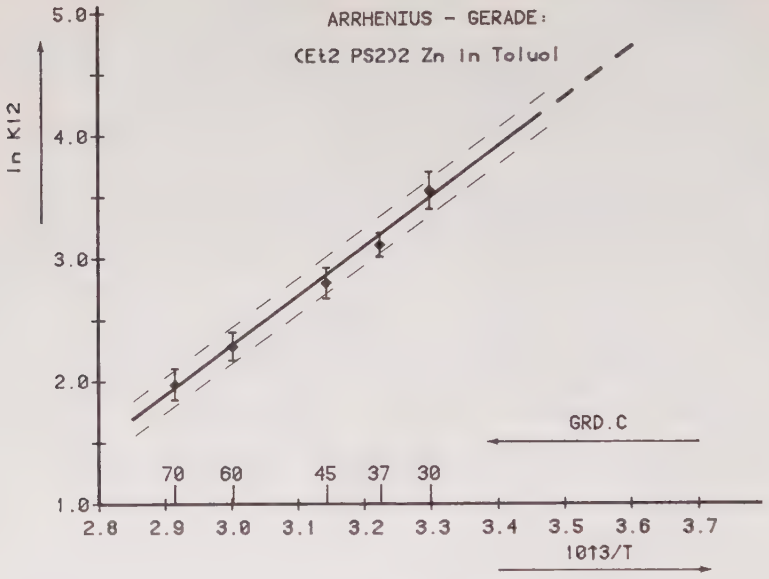


Abb. 14: TALOS-Graphik zur Tab. 6

In diesem Bild wurden zunächst die $\ln\bar{K}_{12}$, also die nat. Logarithmen der Mittelwerte $\bar{K}_{12}$ („K12 DURCHSCHNITT") der bei der jeweiligen Temperatur gemessenen K_{12i} als kleine Rhomben gezeichnet. Als senkrechtes Intervall für jeden dieser Punkte wurde die Standardabweichung der K_{12i}, also nicht des $\bar{K}_{12}$ (!), dargestellt.

Diesen eigentlichen „Meßwerten vor Feldausgleich" wurde sodann die alle Meßpunkte ausgleichende ARRHENIUS-Gerade zugeordnet. Die Streugeraden geben den als „STANDARDABWEICHUNG"

tabellierten mittleren Fehler des Einzelwertes ln K_{12i} wieder.

In dieser Form erlaubt die ARRHENIUS-Gerade eine schnelle Beurteilung sowohl der Meßfehler als auch der Linearität und damit der Konstanz von ΔH^o und ΔS^o im meßtechnisch zugänglichen Temperaturbereich. Aus Abb. 14 darf man folgern:

ΔH^o und ΔS^o im Lösungsgleichgewicht des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol können - innerhalb der Fehlergrenzen - als konstant gelten !

Mit diesem Ergebnis schließt sich auch der Kreis der Erläuterungen, die hier mit der Vorstellung der thermodynamischen Daten des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol verknüpft wurde:

Die ARRHENIUS-Gerade bildet das ausgleichende Prinzip über sämtliche Meßwerte dieser Reihe. Mit ihrer Hilfe wurde die Kurvenschar in Abb. 12 dargestellt, indem für jede Meßtemperatur die „ausgeglichene" Gleichgewichtskonstante berechnet und dann als Parameter für die jeweilige reine Dimerenkurve gemäß Glg. 12 herangezogen wurde. Die Tatsache, daß jede dieser „theoretischen" Graphen die ihm entsprechende Meßpunkt-Reihe offenkundig richtig beschreibt, ist sowohl eine Bestätigung des Feldausgleichs und der dynamischen Dampfdruckosmometrie schlechthin, als auch ein „Über-Alles"-Nachweis für das reine Dimerisationsgleichgewicht des untersuchten Komplexes.

3.6 Die Variation des Lösungsmittels

3.6.1 Die Energetik des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Benzol

Benzol als Lösungsmittel bietet den Vorteil, kryoskopische*) und dampfdruckosmometrische Werte vergleichen und korrelieren zu können:

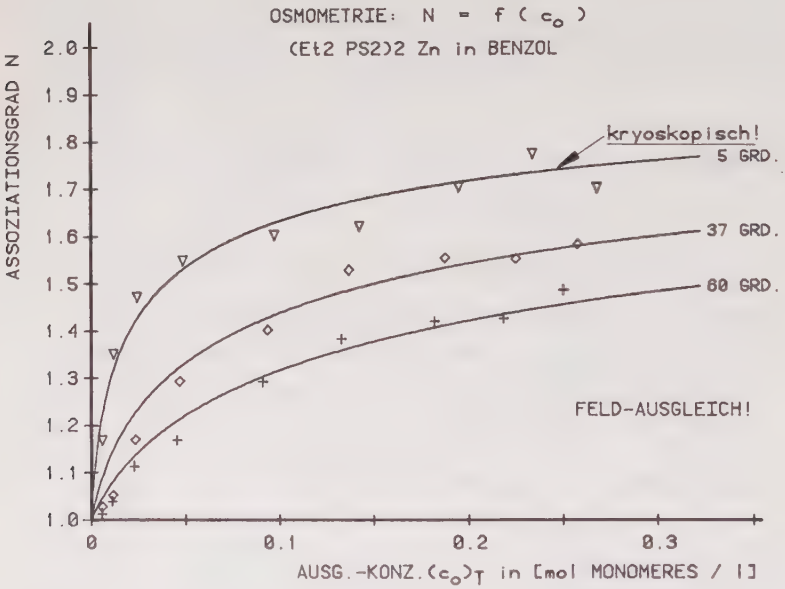


Abb. 15: Ausgeglichene Assoziationskurven in Benzol

Zudem reicht die Löslichkeit des $(Et_2PS_2)_2Zn$ aus, um auch hier das Gleichgewicht auf einen etwaigen Anteil höherer Assoziate untersuchen zu können: Aus Tab. 8 läßt sich ableiten, daß auch in diesem Solvens ein reines Dimerengleichgewicht mit konstantem Aktivitätskoeffizienten $\gamma = 1$ vorliegt.

---

*) Es wurde ein Gerät der Firma H. Knauer, Berlin, verwendet, das mit einem Thermistor arbeitet.

(Et2 PS2)2 Zn in Benzol 5.0 GRD.

N	(Co)T	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.168	0.0060	0.0043	0.0009	0.29	4.72E+001	0.94
1.351	0.0120	0.0058	0.0031	0.52	9.36E+001	1.00
1.472	0.0244	0.0087	0.0078	0.64	1.02E+002	1.00
1.548	0.0488	0.0142	0.0173	0.71	8.51E+001	1.00
1.601	0.0975	0.0243	0.0366	0.75	6.20E+001	1.00
1.620	0.1425	0.0334	0.0546	0.77	4.88E+001	1.00
1.703	0.1951	0.0342	0.0805	0.82	6.90E+001	1.00
1.772	0.2342	0.0301	0.1020	0.87	1.12E+002	1.00
1.700	0.2683	0.0473	0.1105	0.82	4.93E+001	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 74.58(1/mol) ±11.1%

=> DELTA-G-R(5): -9972(J/mol) ± 2.6%

(Et2 PS2)2 Zn in Benzol 37.0 GRD.

N	(Co)T	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.028	0.0058	0.0055	0.0002	0.05	5.27E+000	0.05
1.052	0.0116	0.0104	0.0006	0.10	5.26E+000	0.16
1.170	0.0234	0.0166	0.0034	0.29	1.23E+001	0.95
1.293	0.0469	0.0256	0.0106	0.45	1.62E+001	1.00
1.401	0.0938	0.0401	0.0268	0.57	1.67E+001	1.00
1.528	0.1371	0.0423	0.0474	0.69	2.64E+001	1.00
1.553	0.1876	0.0540	0.0668	0.71	2.29E+001	1.00
1.551	0.2252	0.0652	0.0800	0.71	1.88E+001	1.00
1.581	0.2580	0.0684	0.0948	0.73	2.03E+001	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 18.74(1/mol) ± 9.1%

=> DELTA-G-R(37): -7557(J/mol) ± 3.1%

(Et2 PS2)2 Zn in Benzol 60.0 GRD.

N	(Co)T	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.013	0.0056	0.0055	0.0001	0.03	2.41E+000	0.01
1.040	0.0112	0.0104	0.0004	0.08	4.02E+000	0.10
1.114	0.0228	0.0181	0.0023	0.20	7.11E+000	0.61
1.169	0.0455	0.0324	0.0066	0.29	6.28E+000	0.94
1.292	0.0911	0.0499	0.0206	0.45	8.27E+000	1.00
1.382	0.1330	0.0595	0.0368	0.55	1.04E+001	1.00
1.419	0.1821	0.0746	0.0538	0.59	9.67E+000	1.00
1.425	0.2186	0.0882	0.0652	0.60	8.38E+000	1.00
1.485	0.2504	0.0868	0.0818	0.65	1.08E+001	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 8.74(1/mol) ± 6.7%

=> DELTA-G-R(60): -6006(J/mol) ± 3.1%

Tab. 7: Meßpunkt - Daten zu Abb. 15

BERECHNUNG DER K12 UND K13 IM GLEICHGEWICHT [A]<>[A2]<>[A3]

(Et2 PS2)2 Zn in Benzol 5 GRD.

GEFUNDENES OPTIMUM: K12 = 74.26
K23 = 0.00
K13 = 0.00

Co(T)	N gem	N ber	[A3]:[A2]
0.00601	1.16800	1.22014	0.00000
0.01202	1.35100	1.31638	0.00000
0.02438	1.47200	1.42340	0.00000
0.04878	1.54800	1.52811	0.00000
0.09755	1.60100	1.62537	0.00000
0.14254	1.62000	1.67362	0.00000
0.19510	1.70200	1.71042	0.00000
0.23417	1.77200	1.73038	0.00000
0.26828	1.70000	1.74463	0.00000

KONTROLLE:	K12	K13	FEHLER
MITTE:	74.26368	0.00469	4.46226E-002
O	75.00632	0.00469	4.49569E-002
NO	74.78881	0.00768	4.49867E-002
N	74.26368	0.00892	4.49189E-002
NW	73.73856	0.00768	4.48791E-002
W	73.52105	0.00469	4.48305E-002
SW	73.73856	0.00171	4.52425E-002
S	74.26368	0.00047	4.47765E-002
SO	74.78881	0.00171	4.48423E-002

Tab. 8: Nachweis der reinen Dimerisation (IV)

Die gegenüber Toluol (Tab. 6) höheren Fehler bei den Messungen in Benzol werden vor allem durch die vergleichsweise größere Ungenauigkeit der Kryoskopie hervorgerufen. Dennoch stellt die Tatsache, daß sich beide Verfahren derartig gut korrelieren lassen, eine schöne Bestätigung der osmometrischen Resultate dar, so daß die Meßergebnisse beider Methoden in diesem Zusammenhang belassen werden.

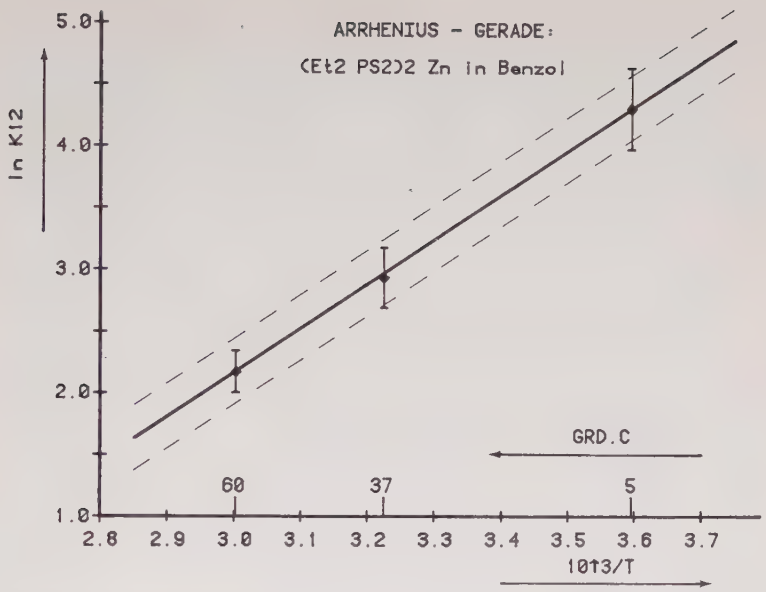


Abb. 16: TALOS-Graphik zu Tab. 9

AUSGLEICHSRECHNUNG UEBER DAS KURVENFELD:

(Et2 PS2)2 Zn in Benzol bei 5,37 und 60 GRD.

ARRHENIUS-GERADE: ln K12 = [3605 ± 235.3]/T -8.65 ∓ 0.780

STANDARDABWEICHUNG: 0.27962
LINEARITAET: 0.05863

DELTA-G-NULL: -8.53 (kJ/mol) ± 8.1%
DELTA-H-NULL: -29.97 (kJ/mol) ± 6.5%
DELTA-S-NULL: -71.9 (J/mol/K) ± 9.0%

VERGLEICH ZW. KURVEN(K)- UND FELD-AUSGLEICH(F):

GRD.(C)	K12 (K)	K12 (F)
5.0	74.58	74.43
37.0	18.74	19.54
60.0	8.74	8.76

Tab. 9: TALOS-Ausdruck für $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Benzol

3.6.2 Die Energetik des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in $CHCl_3$

Grundsätzlich kann man nicht erwarten, daß das Assoziationsgleichgewicht völlig unabhängig von der Art des Lösungsmittels ist. Da wir uns auf wenig polare Solventien beschränken müssen (vergl. Abschnitt 3.2), wird für die folgenden Meßreihen Chloroform verwendet, das sich im Dipolmoment wie im chemischen Aufbau deutlich von Benzol und Toluol unterscheidet, um herauszufinden, wie weit sich die thermodynamischen Daten des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in diesem Lösungsmittel von denen in den Tabellen 6 und 9 unterscheiden.

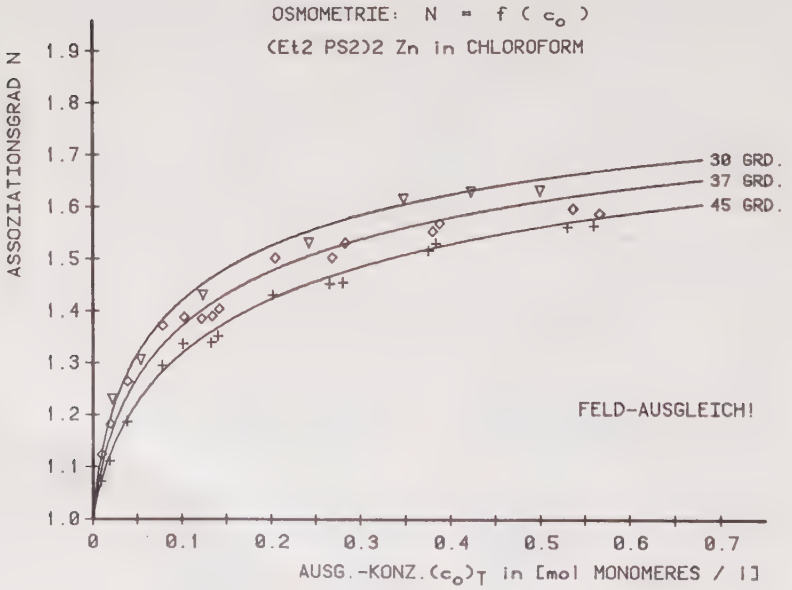


Abb. 17: Ausgeglichene Assoziationskurven in $CHCl_3$ bei dichter Temperaturfolge

Die Meßpunkte für 37°C in Abb. 17 sind bereits in Abb. 11 und Tab. 1, jedoch ohne den Wert

$$\Delta G^{R}_{(37)} = -6614 \text{ J/mol}$$

aufgeführt worden. Diese Daten des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Chloroform werden nun ergänzt durch Meßreihen bei 30 und 45°C:

(Et2 PS2)2 Zn in Chloroform 30.0 GRD.

N	(Co)T	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.230	0.0224	0.0140	0.0042	0.37	2.13E+001	1.00
1.306	0.0540	0.0287	0.0127	0.47	1.54E+001	1.00
1.431	0.1235	0.0491	0.0372	0.60	1.54E+001	1.00
1.531	0.2432	0.0745	0.0843	0.69	1.52E+001	1.00
1.615	0.3487	0.0831	0.1328	0.76	1.92E+001	1.00
1.628	0.4237	0.0968	0.1634	0.77	1.74E+001	1.00
1.630	0.5011	0.1138	0.1937	0.77	1.50E+001	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 16.99(1/mol) ± 5.5%

=> DELTA-G-R(30): -7140(J/mol) ± 1.9%

(Et2 PS2)2 Zn in Chloroform 45.0 GRD.

N	(Co)T	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.072	0.0097	0.0084	0.0007	0.13	9.20E+000	0.29
1.111	0.0195	0.0156	0.0019	0.20	8.00E+000	0.59
1.187	0.0390	0.0267	0.0061	0.32	8.61E+000	0.99
1.295	0.0780	0.0425	0.0178	0.46	9.35E+000	1.00
1.437	0.1013	0.0502	0.0255	0.50	1.01E+001	1.00
1.339	0.1330	0.0657	0.0337	0.51	7.81E+000	1.00
1.350	0.1404	0.0673	0.0365	0.52	8.07E+000	1.00
1.430	0.2025	0.0807	0.0609	0.60	9.34E+000	1.00
1.452	0.2660	0.1004	0.0828	0.62	8.21E+000	1.00
1.454	0.2807	0.1054	0.0877	0.62	7.89E+000	1.00
1.515	0.3765	0.1205	0.1280	0.68	8.81E+000	1.00
1.529	0.3847	0.1185	0.1341	0.69	9.48E+000	1.00
1.560	0.5322	0.1501	0.1910	0.72	8.48E+000	1.00
1.563	0.5616	0.1570	0.2023	0.72	8.91E+000	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 8.72(1/mol) ± 2.4%

=> DELTA-G-R(45): -5728(J/mol) ± 1.1%

Tab. 10: Meßpunkt - Daten zu Abb. 17

Wegen der guten Löslichkeit des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Chloroform sind alle drei Graphen geeignet, das Gleichgewicht auf höhere Assoziate zu untersuchen. Dem AIOLOS-Protokoll für 37°C (Tab. 3) wird hier noch der Nachweis hinzugefügt, daß auch bei 45°C eine reine Dimerisation vorliegt:

BERECHNUNG DER K12 UND K13 IM GLEICHGEWICHT [A]<>[A2]<>[A3]

(Et2 PS2)2 Zn in Chloroform 45 GRD.

GEFUNDENES OPTIMUM: K12 = 8.68
K23 = 0.00
K13 = 0.00

Co(T)	N gem	N ber	[A3]:[A2]
0.00974	1.07200	1.06958	0.00000
0.01951	1.11100	1.11817	0.00000
0.03901	1.18700	1.18812	0.00000
0.07801	1.29500	1.27727	0.00000
0.10125	1.33700	1.31443	0.00000
0.12303	1.33900	1.35493	0.00000
0.14037	1.35200	1.36296	0.00000
0.20253	1.43000	1.41879	0.00000
0.24604	1.45200	1.46044	0.00000
0.28073	1.45400	1.46864	0.00000
0.37654	1.51500	1.51284	0.00000
0.43466	1.52900	1.51602	0.00000
0.53218	1.56000	1.56339	0.00000
0.56156	1.56300	1.57103	0.00000

KONTROLLE:	K12	K13	FEHLER
MITTE:	8.68034	0.00022	1.26371E-002
O	8.76714	0.00022	1.27386E-002
NO	8.74172	0.00037	1.26840E-002
N	8.68034	0.00043	1.26482E-002
NW	8.61896	0.00037	1.26855E-002
W	8.59353	0.00022	1.27228E-002
SW	8.61896	0.00008	1.28578E-002
S	8.68034	0.00002	1.29210E-002
SO	8.74172	0.00008	1.28427E-002

Tab. 11: Nachweis der reinen Dimerisation (V)

Nach dieser zusätzlichen Bestätigung der Abwesenheit höherer Assoziate im Gleichgewicht des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in $CHCl_3$ folgen - in der schon bekannten Reihenfolge - nunmehr das TALOS-Diagramm (Abb. 18) und die zugeordnete Tabelle 12, aus denen die thermodynamischen Daten dieses Gleichgewichts zu entnehmen sind:

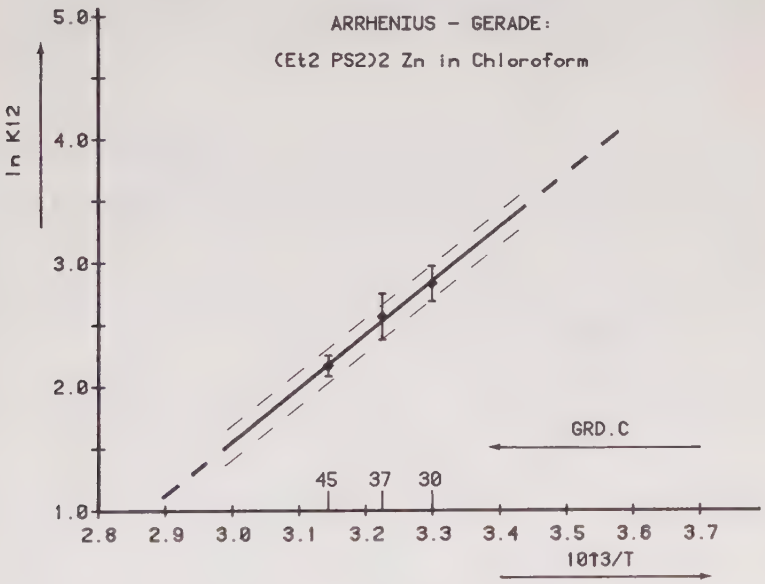


Abb. 18: TALOS - Graphik zu Tab. 12

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß dampfdruckosmometrische Messungen in Chloroform nur in einem schmalen Temperaturintervall möglich sind. Obgleich die Standardabweichung in allen verwendeten Solventien etwa gleich groß ist

($m_y \simeq 0{,}10 - 0{,}20$), bewirkt der enge Temperaturbereich einen höheren mittleren Fehler der Konstanten in der ARRHENIUS-Ausgleichsgeraden. (Man kann sich diesen Sachverhalt leicht verdeutlichen, wenn man die Ausgleichsgerade um den Schwerpunkt der Meßwerte dreht, bis sie die Streugeraden an den Intervallgrenzen der Meßtemperaturen schneidet: Die maximale Änderung der Steigung ($\sim\Delta H^o$) und damit des Ordinatenabschnitts ($\sim\Delta S^o$) ist umso größer, je kleiner das Abzissenintervall gehalten wird !)

AUSGLEICHSRECHNUNG UEBER DAS KURVENFELD:
(Et2 PS2)2 Zn in Chloroform bei 30,37 und 45 GRD.

ARRHENIUS-GERADE: ln K12 = [4343 ± 421.6]/T -11.47 ∓ 1.353

STANDARDABWEICHUNG: 0.14323
LINEARITAET: 0.02438

DELTA-G-NULL: -7.68 (kJ/mol) ± 4.6%
DELTA-H-NULL: -36.11 (kJ/mol) ± 9.7%
DELTA-S-NULL: -95.4 (J/mol/K) ± 11.8%

VERGLEICH ZW. KURVEN(K)- UND FELD-AUSGLEICH(F):

GRD.(C)	K12 (K)	K12 (F)
30.0	16.99	17.43
37.0	13.00	12.61
45.0	8.72	8.87

Tab. 12: TALOS-Ausdruck für $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Chloroform

Vergleicht man die thermodynamischen Daten in Toluol (Tab. 6) und Benzol (Tab. 9) mit denen in $CHCl_3$ (Tab. 12), scheinen ΔH^o und ΔS^o in dem letztgenannten Solvens etwas niedriger,

ΔG^{o} hingegen geringfügig höher zu liegen. Doch überlagern sich die Fehlerbereiche dieser Daten, und die geringen Unterschiede der Zahlenwerte sind für unsere Problemstellung, nämlich die Triebkräfte des Dimerisationsgleichgewichtes zu untersuchen, unerheblich, so daß wir feststellen:

Die thermodynamischen Daten der Lösungsgleichgewichte des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Benzol, Toluol und Chloroform unterscheiden sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht signifikant !

3.7 Die Variation des Restes R im Liganden:

Die Energetik des $\left[(n\text{-}Pr)_2PS_2\right]_2Zn$ in Chloroform

Um den Einfluß des Restes R im Dithiophosphinato-Liganden auf das Assoziationsgleichgewicht zu untersuchen, ist der Nachweis der dimeren Festkörper-Struktur eine nützliche Ausgangsbasis der Argumentation. Sie ist in so eindeutigen Fällen, wie dem des $(Et_2PS_2)_2Cd$, entbehrlich, doch eignen sich die ganz auf einer Seite liegenden Gleichgewichte nicht zur Bestimmung der thermodynamischen Daten (vergl. Abschnitt 3.1.3). Dazu ist man vielmehr auf Komplexe angewiesen, die neben einer sehr guten Löslichkeit, Gleichgewichtskonstanten im Bereich $1o < K_{12} \ll 1ooo$ aufweisen. Diese Bedingungen sind nun natürlicherweise nicht die Regel!
Ein Dithiophosphinato-Komplex, dessen dimere Festkörper-Struktur nachgewiesen wurde,*) und dessen Löslichkeit und Gleichgewichtskonstante optimal sind, ist das $\left[(n\text{-}Pr)_2PS_2\right]_2Zn$,

---

*) Vergl. Abschnitt 3.11

dessen Lösungsgleichgewicht im folgenden untersucht wird:

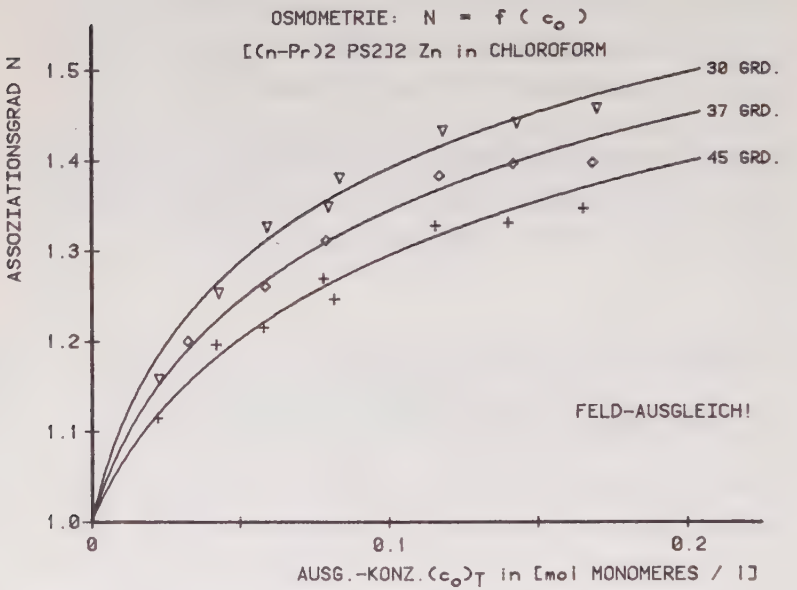


Abb. 19: Ausgeglichene Assoziationskurven in Chloroform

[(n-Pr)2PS2]2Zn in Chloroform 30.0 GRD.

N	(Co)I	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.158	0.0226	0.0164	0.0031	0.27	1.14E+001	0.90
1.253	0.0427	0.0255	0.0086	0.40	1.33E+001	1.00
1.326	0.0592	0.0301	0.0146	0.49	1.61E+001	1.00
1.348	0.0798	0.0386	0.0206	0.52	1.38E+001	1.00
1.380	0.0836	0.0376	0.0230	0.55	1.63E+001	1.00
1.432	0.1182	0.0469	0.0357	0.60	1.62E+001	1.00
1.440	0.1431	0.0557	0.0437	0.61	1.41E+001	1.00
1.456	0.1701	0.0636	0.0533	0.63	1.32E+001	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 14.34(l/mol) ± 4.3%

=> DELTA-G-R(30): -6713(J/mol) ± 1.6%

[(n-Pr)2PS2]2Zn in Chloroform 37.0 GRD.

N	(Co)T	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.200	0.0323	0.0215	0.0054	0.33	1.16E+001	1.00
1.260	0.0587	0.0345	0.0121	0.41	1.02E+001	1.00
1.311	0.0790	0.0415	0.0188	0.47	1.09E+001	1.00
1.382	0.1171	0.0523	0.0324	0.55	1.18E+001	1.00
1.395	0.1418	0.0615	0.0401	0.57	1.06E+001	1.00
1.396	0.1685	0.0729	0.0478	0.57	8.99E+000	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 10.68(1/mol) ± 3.9%

=> DELTA-G-R(37): -6109(J/mol) ± 1.7%

[(n-Pr)2PS2]2Zn in Chloroform 45.0 GRD.

N	(Co)T	[A]	[A2]	BETA	K12	P
1.115	0.0221	0.0176	0.0023	0.21	7.40E+000	0.62
1.196	0.0419	0.0281	0.0069	0.33	8.66E+000	1.00
1.215	0.0580	0.0375	0.0103	0.35	7.31E+000	1.00
1.269	0.0782	0.0450	0.0166	0.42	8.17E+000	1.00
1.246	0.0819	0.0495	0.0162	0.39	6.58E+000	1.00
1.327	0.1157	0.0587	0.0285	0.49	8.28E+000	1.00
1.330	0.1402	0.0706	0.0348	0.50	6.98E+000	1.00
1.346	0.1654	0.0804	0.0425	0.51	6.58E+000	1.00

K12 DURCHSCHNITT: 7.50(1/mol) ± 3.8%

=> DELTA-G-R(45): -5330(J/mol) ± 1.9%

Tab.13: Meßpunkt - Daten zu Abb.19

Die Gleichgewichtskonstanten des $[(n\text{-}Pr)_2PS_2]_2Zn$ sind nach diesen Berechnungen geringfügig, aber signifikant höher als die des $(Et_2PS_2)_2Zn$ (Tab.1 und 1o). Allerdings führt diese Aussage in Bezug auf den Einfluß des Restes R im Liganden nicht weiter, - dazu sind die Differenzen zu klein. Es liegen leider auch keine weiteren Strukturuntersuchungen anderer Dithiophosphinato-Zn-Komplexe mit längerkettigen Alkylresten vor, so daß wir uns auf die Feststellung beschränken müssen:

Die Komplexe $(R_2PS_2)_2Zn$ ($R = C_2H_5$, $n\text{-}C_3H_7$) unterscheiden sich in ihrem Assoziationsverhalten nur geringfügig!

Unabhängig von dieser Folgerung sollen die Meßergebnisse dennoch ausgewertet werden: Alle drei Meßpunktreihen eignen sich zur Prüfung des Fremdanteils Ξ. Aus Platzgründen sei exemplarisch das AIOLOS-Protokoll für 37°C wiedergegeben (die Assoziationskurven für 3o und 45°C sind ebenfalls rein dimer):

BERECHNUNG DER K12 UND K13 IM GLEICHGEWICHT [A]<>[A2]<>[A3]

[(n-Pr)2 PS2]2 Zn in Chloroform 37 GRD.

GEFUNDENES OPTIMUM: K12 = 10.57
K23 = 0.00
K13 = 0.00

Co(T)	N gem	N ber	[A3]:[A2]
0.03226	1.20000	1.20134	0.00000
0.05866	1.26000	1.26895	0.00000
0.07905	1.31100	1.31145	0.00000
0.11706	1.38200	1.36794	0.00000
0.14177	1.39500	1.39603	0.00000
0.16849	1.39600	1.42226	0.00000

KONTROLLE:	K12	K13	FEHLER
MITTE:	10.56573	0.00006	1.55763E-002
O	10.67139	0.00006	1.62906E-002
NO	10.64044	0.00010	1.63850E-002
N	10.56573	0.00012	1.63122E-002
NW	10.49102	0.00010	1.63604E-002
W	10.46007	0.00006	1.57076E-002
SW	10.49102	0.00002	2.64031E-002
S	10.56573	0.00001	2.53906E-001
SO	10.64044	0.00002	1.80849E-002

Tab. 14: Nachweis der reinen Dimerisation (VI)

Nach dem schon bekannten System folgen nunmehr die Berechnungen der thermodynamischen Daten durch das Programm TALOS:

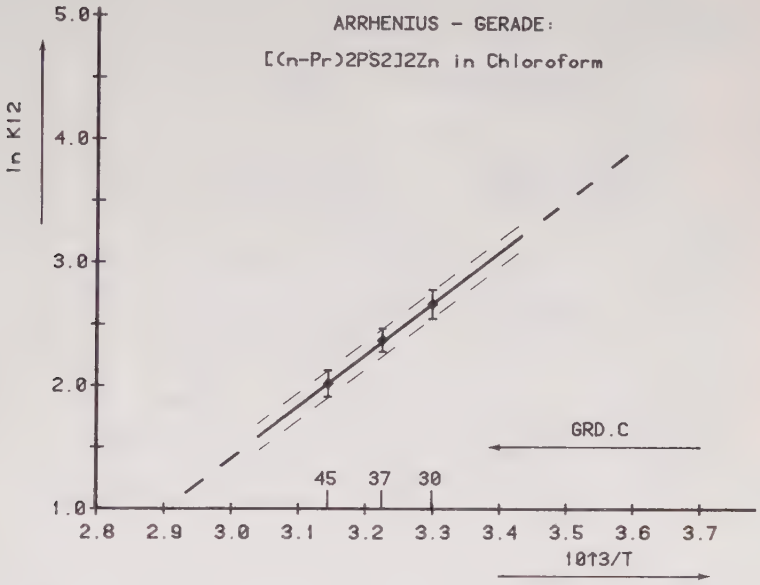


Abb. 2o: TALOS - Graphik zu Tab. 15

Vergleichen wir dieses Diagramm mit Abb. 18, sowie die Tabellen 12 und 15, so werden die geringen Unterschiede der thermodynamischen Daten des $(Et_2PS_2)_2Zn$ und des $\left[(n\text{-}Pr)_2PS_2\right]_2Zn$ deutlich.

Wie bereits im Abschnitt 3.6.2 ist bei der Beurteilung der einzelnen Standardabweichungen auch hier die beschränkte (rechnerische) Genauigkeit von ΔH^o und ΔS^o zu berücksichtigen, die sich aus dem schmalen Meßtemperatur-Intervall des Chloroforms ergibt.

AUSGLEICHSRECHNUNG UEBER DAS KURVENFELD:

[(n-Pr)2PS2]2Zn in Chloroform bei 30,37 und 45 GRD.

ARRHENIUS-GERADE: ln K12 = [4164 ± 353.3]/T -11.07 ∓ 1.139

STANDARDABWEICHUNG: 0.10820
LINEARITAET: 0.02333

DELTA-G-NULL: -7.18 (kJ/mol) ± 3.7%
DELTA-H-NULL: -34.62 (kJ/mol) ± 8.5%
DELTA-S-NULL: -92.0 (J/mol/K) ± 10.3%

VERGLEICH ZW. KURVEN(K)- UND FELD-AUSGLEICH(F):

GRD.(C)	K12 (K)	K12 (F)
30.0	14.34	14.40
37.0	10.68	10.56
45.0	7.50	7.53

Tab. 15: TALOS-Ausdruck für $\left[(n\text{-}Pr)_2PS_2\right]_2Zn$ in $CHCl_3$

3.8 Zusammenfassung der thermodynamischen Daten

In Tab. 16 sind die ermittelten thermodynamischen Werte für die Lösungsgleichgewichte des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in den verschiedenen Solventien noch einmal zusammengefaßt und durch die Angabe der Gleichgewichtstemperatur T_{Gl} ergänzt, für die gilt:

$$\Delta G^R_{(T_{Gl})} = 0 \longrightarrow \Delta H^o = T\Delta S^o \qquad \text{Glg. 43}$$

(Oberhalb von T_{Gl} findet also - ohne äußere Arbeit - keine Dimerisation mehr statt.) Es fällt auf, daß sich die in $CHCl_3$ ermittelte Gleichgewichtstemperatur T_{Gl} von jenen in Benzol oder Toluol deutlich unterscheidet, und es sei angemerkt, daß

für $\left[(n\text{-}Pr)_2PS_2\right]_2Zn$ in Chloroform T_{Gl} = 1o3°C gefunden wird.

	Benzol	Toluol	$CHCl_3$
ΔG^o (kJ/mol)	-8,53 ± o,7	-9,2o ± o,37	-7,68 ± o,35
ΔH^o (kJ/mol)	-3o,o ± 2,o	-33,4 ± 1,3	-36,1 ± 3,5
ΔS^o ($\frac{J}{mol \cdot K}$)	-71,9 ± 6,5	-81,1 ± 4,o	-95,4 ± 11
T_{Gl}	144°C	139°C	1o6°C

Tab. 16: Die thermodynamischen Daten des $(Et_2PS_2)_2Zn$

Folgende weitere Ergebnisse und Schlußfolgerungen seien ebenfalls kurz zusammengefaßt:

- Die genauesten thermodynamischen Daten lassen sich für Lösungen der Komplexe in Benzol und Toluol berechnen. (Standardabweichung für den Einzelwert < 5 %) Für die Untersuchung des Fremdanteils Ξ ist $CHCl_3$ geeigneter.
- Das Assoziationsverhalten der Komplexe $\left[(n\text{-}Pr)_2PS_2\right]_2Zn$ und $(Et_2PS_2)_2Zn$ unterscheidet sich nur geringfügig.
- Es gilt das Massenwirkungsgesetz für die Dimerisation: Die Meßreihen N = f(c_o) bei konstanter Temperatur zeigen keinen „Gang" in den ermittelten Gleichgewichtskonstanten,

und für keinen der untersuchten Komplexe konnte in den verwendeten Lösungsmitteln eine Abweichung des Aktivitätskoeffizienten von $\gamma = 1$ oder ein Anteil höherer Assoziate im Gleichgewicht festgestellt werden.

- Die durch die dynamische Dampfdruckosmometrie bestimmten Assoziationsgrade $N = f(c_o, T)$ folgen im gesamten Konzentrationsbereich (T = const.) dem Massenwirkungsgesetz und im zugänglichen Temperaturintervall (c_o = const.) der VAN'T HOFFschen Reaktionsisobaren.
- Kryoskopisch bestimmte Assoziationsgrade stehen in guter Übereinstimmung mit denen der Dampfdruckosmometrie.
- ΔH^R und ΔS^R sind im Bereich $278 < T < 343$ konstant und damit zugleich Standardgrößen.
- Die Reaktionsentropie für die Assoziation ist (erwartungsgemäß) negativ. Im untersuchten Temperaturbereich erreicht der Term $T\Delta S^o$ etwa den Betrag der - ebenfalls negativen - Reaktionsenthalpie ΔH^o, so daß sich das beobachtete Gleichgewicht einstellen kann.
- Das Monomere $(Et_2PS_2)_2Zn$ hat im Vergleich zur dimeren Form $\left[(Et_2PS_2)_2Zn\right]_2$ eine höhere innere Energie, auf deren Ursachen im Abschnitt 4 noch ausführlich eingegangen werden wird.

Zuvor sollen jedoch die Resultate kalorischer Vergleichsmessungen und - insbesondere - die Tieftemperatur-$^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der Komplexlösungen erörtert werden:

3.9 Kalorische Vergleichsmessungen

Wie schon in der Einleitung erwähnt, sind die Assoziationsgleichgewichte der hier interessierenden, tetraedrischen Dithiophosphinato-Komplexe meßtechnisch nur über die Bestimmung der Molmasse oder aber der Mischungs- bzw. Verdünnungsenthalpie zugänglich.

Zur Berechnung der molaren Reaktionsenthalpie $\Delta_v H^M$ aus kalorisch gemessenen Wärmemengen $\Delta_v H$ bedarf es der Kenntnis der jeweiligen Mono- und Dimerenkonzentrationen vor und nach der Verdünnung. Komplexe mit mittleren Gleichgewichtskonstanten, die wegen der rechnerischen Fehlerfortpflanzung (vergl. Abschnitt 3.1.3) bevorzugt herangezogen werden, erfordern daher stets eine parallel laufende Molmassenbestimmung.

Die kalorisch bestimmten Reaktionsenthalpien enthalten folglich neben dem durch dieses Verfahren hervorgerufenen Fehler zusätzlich auch denjenigen der Molmassenbestimmung, so daß die Kalorimetrie ungenauere Werte erwarten läßt, als sie die dynamische Dampfdruckosmometrie liefert.

Wie weit die durch diese beiden Verfahren erhaltenen Werte übereinstimmen, sollte durch eine entsprechende Verdünnungstitration untersucht werden:

In einem Kalorimeter der Typs TRONAC 125o wurden zu diesem Zweck bei 37°C Badtemperatur - nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts - genau 25 ml der auch bei den dampfdruckosmometrischen Messungen verwendeten Lösungsmittel

(Benzol, Toluol und Chloroform) durch gleichförmige Zugabe von 2,oo ml einer Lösung von $(Et_2PS_2)_2Zn$ in dem entsprechenden Solvens isotherm über einen Zeitraum von genau 5 min gemischt.

Der Inhalt des Reaktionsgefäßes wurde durch ein PELTIER-Element konstant mit 4,18 mJ/sec gekühlt. Eine elektronisch geregelte, mit Rechteckimpulsen arbeitende Heizung hielt die Temperatur exakt auf derjenigen des Bades. Mit einem Kompensations-Linienschreiber wurde die Heizleistung als Funktion der Zeit dargestellt, so daß durch Integration der entstandenen Kurve die bei der (endothermen) Verdünnung zusätzlich benötigte Wärmemenge $\Delta_v H$ bestimmt werden konnte.

Die umgesetzten mol Dimeres

$$\Delta n_{A_2} = n_{A_{2vor}} - n_{A_{2nach}}$$

erhält man aus den Dimerenkonzentrationen $\left[A_2\right]_{nach}$ bzw. $\left[A_2\right]_{vor}$, welche sich mit den bekannten Werten für die Ausgangskonzentration ($c_{o(37)}$) und dem jeweiligen Volumen aus der dampfdruckosmometrisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten $\bar{K}_{12(37)}$ gemäß

$$\bar{K}_{12} = \frac{\left[A_2\right]}{\left(c_o - 2\left[A_2\right]\right)^2} \qquad \text{Glg. 44}$$

und, daraus abgeleitet:

$$\left[A_2\right] = \frac{4\bar{K}_{12}c_o + 1 - \sqrt{8\bar{K}_{12}c_o + 1}}{8\bar{K}_{12}} \qquad \text{Glg. 45}$$

in einfacher Weise ergeben.

In Tab. 17 sind die entsprechenden Resultate zusammengestellt:

	Benzol	Toluol	$CHCl_3$
$K_{12(37)}$	19,5	24,3	12,6
Δn_{A_2}	$5,48 \cdot 10^{-5}$	$5,98 \cdot 10^{-5}$	$6,66 \cdot 10^{-5}$
$\Delta_v H$ (J)	1,17	1,15	1,42
$\Delta_v H^M(37)$ (kJ/mol)	21,4	19,2	21,4

Tab. 17: Kalorische Verdünnungstitration von $(Et_2PS_2)_2Zn$

Die ermittelten Verdünnungsenthalpien $\Delta_v H^M$ sind mit einem geschätzten Fehler von etwa 10 % behaftet. Verglichen mit den dampfdruckosmometrisch bestimmten Reaktionsenthalpien liegen sie jedoch um rund 30 % zu hoch. ($\Delta_v H^M \triangleq -\Delta H^o$!)

Die Entscheidung, ob es sich bei diesen Unterschieden um einen systematischen Fehler handelt, oder ob bei der Verdünnung Solvatationseffekte auftreten, die nicht unmittelbar die Gleichgewichtslage beeinflussen, ist aus den vorliegenden Daten nicht möglich. Einerseits fehlen präzise vermessene, chemisch analoge Vergleichssubstanzen, andererseits ist eine quantitative Berechnung der Solvatationsprozesse noch nicht möglich und die relativ geringen Wärmeumsätze (~0,2 J/min) liegen apparativ an der Grenze guter Genauigkeit.

In der Literatur wird häufig das zuerst von CUNDALL [35] untersuchte Gleichgewicht

$$2\ NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \qquad \text{Glg. 46}$$

aufgeführt. Das Dimerisationsgleichgewicht der Dithiophosphinato-Komplexe ist thermodynamisch ganz analog zu behandeln [36]. Die Reaktion der Stickoxide hat jedoch den Vorteil, der Messung sowohl im gasförmigen, flüssigen wie auch gelösten Zustand zugänglich zu sein, und zwar wegen der unterschiedlichen Farbe der beiden Spezies. Die Ergebnisse von CUNDALL [37] haben gezeigt, daß sich die für den Gaszustand berechneten Dissoziationsenthalpien für N_2O_4 von den in Lösung gemessenen um fast eine Zehnerpotenz unterscheiden!

Die kalorischen Vergleichsmessungen bestätigen also prinzipiell die dampfdruckosmometrisch bestimmten Reaktionsenthalpien. Wegen der beträchtlich höheren Genauigkeit, der erheblich einfacheren und schnelleren Versuchsdurchführung sowie der Möglichkeit, auch die maximale Zähligkeit der Assoziate bestimmen zu können, ist die dynamische Dampfdruckosmometrie der kalorischen Verdünnungstitration überlegen.

3.1o $^{31}P\{^{1}H\}$- DNMR - Untersuchungen *)

In dem Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht der hier untersuchten Komplexe treten die Liganden in zwei verschiedenartigen Anordnungen, nämlich der Ring-, und der Brückenform, auf. (Vergl. Abb. 2) Auf Grund der recht hohen Empfindlichkeit des ^{31}P-Signals gegenüber Änderungen der chemischen (und magnetischen) Umgebung des ^{31}P-Kerns stand zu erwarten, daß Ring- und Brücken-^{31}P-Atome eine deutlich unterscheidbare Lamorfrequenz erkennen lassen würden.

Bei Raumtemperatur weisen die $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Zn- und Cd-dithiophosphinato-Komplexe allerdings lediglich Singuletts auf, die sich jedoch beim Abkühlen der Lösungen zunächst verbreitern, um bei noch tieferen Temperaturen in mehrere scharfe Linien aufzuspalten. Solche Phänomene können durch dynamische Austauschprozesse erklärt werden [38]:

Um eine Energie- bzw. Frequenzdifferenz $\delta\nu = \Delta E/h$ beobachten zu können, bedarf es wegen der Unschärferelation einer bestimmten Zeit τ, deren Größenordnung durch die Beziehung

$$\tau \cdot \delta\nu \approx 1/2\pi \qquad \text{Glg. 47}$$

bestimmt wird. [38] Ist die Verweilzeit τ der Kerne in den jeweiligen Positionen größer als durch Glg. 47 festgelegt, lassen sich die unterschiedlichen Energiezustände durch einzelne Resonanzsignale erkennen; ist τ wesentlich kleiner, resultiert hingegen ein Singulett bei einer mittleren Frequenz $\bar{\nu} = \frac{\nu_1 + \nu_2}{2}$.

---

*) Dynamic Nuclear Magnetic Resonance

Der Einfluß der Temperatur

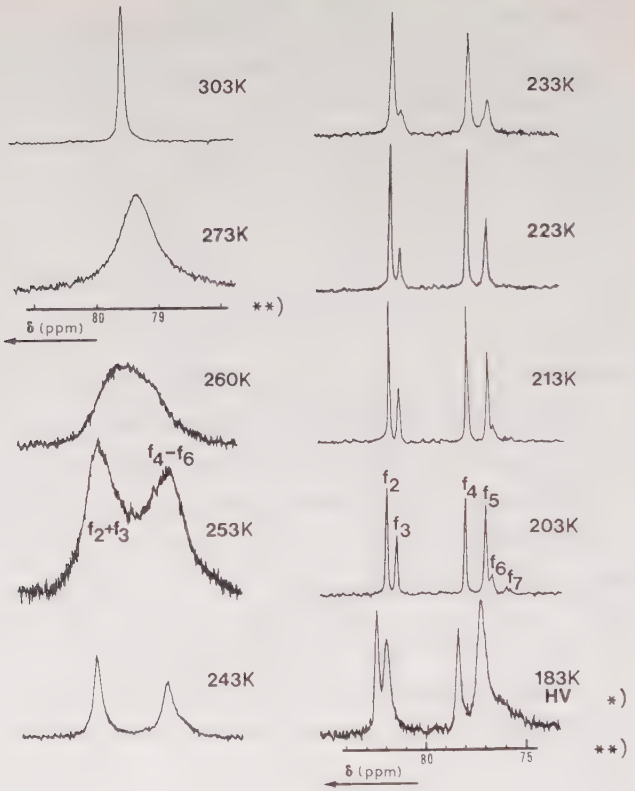


Abb. 21: Aufspaltung des $^{31}P\{^{1}H\}$-Signals als f(T) für $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol, c_o = o,1 mol/l, externer CD_3COCD_3-Lock

---

*) Hohe Viskosität der Lösung mit partieller Kristallisation führt bei dieser tiefen Temperatur vermutlich zur Linienverbreiterung; solche Spektren erhalten den Zusatz „HV" (Hochviskos).

**) Die hier wiedergegebenen Photographien der NMR-Spektren wurden in der Weise angeordnet, daß gleiche chemische Verschiebungen untereinander liegen. Bei unterschiedlichen Maßstäben der Abzissen der Originalspektren wurde die Lage des Singuletts als gemeinsamer Bezugspunkt gewählt. Die eingezeichneten Maßstäbe beziehen sich stets auf alle darüber dargestellten Spektren.

Durch die Temperaturabhängigkeit von τ (vergl. Abschnitt 4.3) bilden sich die in Abb. 21 und 22 gezeigten Spektren für das $(Et_2PS_2)_2Zn$ (in Toluol) mit insgesamt sieben Signalen heraus. (Die Linie f_1 erscheint nur bei geringen Konzentrationen, vergl. Abb. 22.) In Tab. 18 sind dazu die gemessenen chemischen Verschiebungen δ (bei einer Spektrometerfrequenz vom 36,434 MHz ≡ einer Protonen-Grundfrequenz von 9o MHz) mit den bei der Fourier-Transformation gebildeten Intensitäten *) zusammengestellt:

T(K)	f_2 / I_2	f_3 / I_3	f_4 / I_4	f_5 / I_5	f_6 / I_6	f_7 / I_7
3o3	79,58 –					
243	81,2 294o		77,55 1528			
233	81,42 2o44	81,oo 325	77,71 16oo	76,72 74o		
223	81,56 296o	81,o9 988	77,77 273o	76,81 162o		
213	81,72 2475	81,25 1oo5	77,85 234o	76,89 185o	76,74 15o	
2o3	81,88 185o	81,42 115o	77,99 178o	76,97 192o	76,7o 26o	76,o1 3o

Tab. 18: Signallagen (ppm) und Intensitäten in Abb. 21

*) Da wir derzeit keinen anderen, exakteren Weg zur Bestimmung der Resonanzintensitäten haben, verwenden wir zwangsläufig die vom BNC-12-Rechner des BRUKER-HX9oR-Spektrometers ausgedruckten Integrale. Für unsere Modellbetrachtungen nehmen wir an, daß diese Werte die Signalintensitäten - jedenfalls bei Abwesenheit von Koinzidenzen - mit hinreichender Genauigkeit repräsentieren.

Betrachtet man zunächst nur die starken Banden f_2 - f_5, fällt auf, daß sich das Intensitätsverhältnis R_1 der Linien f_2 und f_4

$$R_1 = I_{f_2} : I_{f_4} \qquad \text{Glg. 48}$$

nur wenig verändert. Für die Spektren bei 2o3, 213 und 233 K (Abb. 21) ergibt sich ein Mittelwert von $R_1 = 1{,}o6 \pm o{,}o2$. Ebenso verhalten sich die Signale f_3 und f_5. Ihr Intensitätsverhältnis

$$R_2 = I_{f_3} : I_{f_5} \qquad \text{Glg. 49}$$

bleibt ebenfalls nahezu unverändert. Wegen der Koinzidenz mit f_6 ist R_2 allerdings nur angenähert zu bestimmen und liegt nach dem Rechnerausdruck Tab. 18 im Bereich 2o3 - 233 K bei $R_2 \backsimeq o{,}5 \pm o{,}1$.

Ganz deutlich ändert sich jedoch das Intensitätsverhältnis

$$R_3 = (I_{f_2} + I_{f_4}) : (I_{f_3} + I_{f_5}) \qquad \text{Glg. 5o}$$

und zwar verschiebt es sich mit steigender Temperatur zugunsten der Linien f_2 und f_4. (Wegen der Unsicherheit in R_2 sei an dieser Stelle auf die numerische Wiedergabe von R_3 verzichtet, vergl. jedoch Abschnitt 4.3.)

Oberhalb von etwa 24o K verbreitern sich die Signale und fließen am Koaleszenzpunkt (~26o K) zusammen. Bei noch höherer Temperatur beobachtet man dann ein zunehmend schärfer werdendes Singulett.

Um den Einfluß der Konzentration auf die Signalaufspaltung zu untersuchen, wurde der gleiche Komplex, ebenfalls in Toluol, jedoch in zehnfacher Verdünnung gemessen (c_o = o,o1 mol/l):

Der Einfluß der Konzentration

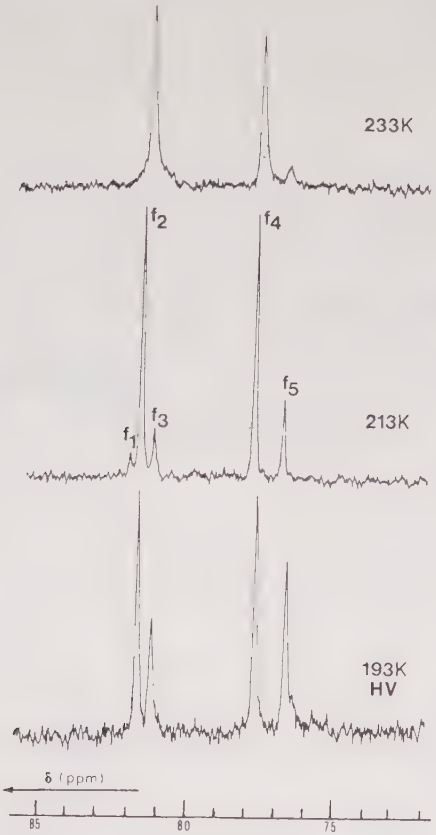


Abb. 22: Aufspaltung des $^{31}P\{^1H\}$-Signals als f(T) für $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol, c_o = o,o1 mol/l *), externer CD_3COCD_3 - Lock

*) Noch geringere Konzentrationen führen an die Nachweisgrenze des verwendeten Gerätes: BRUKER HX-9o-R

T(K)	f_1 / I_1	f_2 / I_2	f_3 / I_3	f_4 / I_4	f_5 / I_5
233	81,35 422o			77,66 2986	76,67 29o
213	82,o5 131	81,69 3o7o	81,23 436	77,85 294o	76,86 87o

Tab. 19: Signallagen (ppm) und Intensitäten in Abb. 22

In den Spektren der verdünnten Lösung (Abb. 22 und Tab. 19) erkennt man eine grundsätzlich gleichartige Aufspaltung wie in Abb. 21; die Linien f_3 und f_5 entstehen jedoch erst bei tieferer Temperatur. Zudem weist das Spektrum Abb. 22 die Bande f_1 mit geringer Intensität auf, deren Reproduzierbarkeit an mehreren Proben überprüft wurde, und die, wie später noch gezeigt werden wird, vermutlich einem Chelat-^{31}P-Kern des Monomeren zugeordnet werden kann.

Der Einfluß des Lösungsmittels

In Abb. 23 sind die $^{31}P\{^1H\}$-Spektren des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Aceton (links) und Chloroform (rechts) für verschiedene Temperaturen dargestellt. Sie sollen lediglich phänomenologisch betrachtet werden:

In diesen Spektren stellen sich bei sehr tiefen Temperaturen zwar die gleichen Intensitätsverhältnisse R_1, R_2 und R_3 ein; während aber in Toluol die Halbwertsbreiten aller Signale etwa

gleich groß sind, erscheinen die Linien f_3 und f_5 in Aceton wie in $CHCl_3$ - mit abnehmender Temperatur - zuerst scharf ausgebildet. Die Banden f_2 und f_4 sind hingegen oberhalb von 2oo K noch sehr breit. Diese Tatsache bestätigt den Befund aus den Spektren Abb. 21 und 22, wónach die Linien f_2 und f_4 sowie f_3 und f_5 offenbar durch eine noch zu klärende Eigenschaft miteinander verknüpft sind.

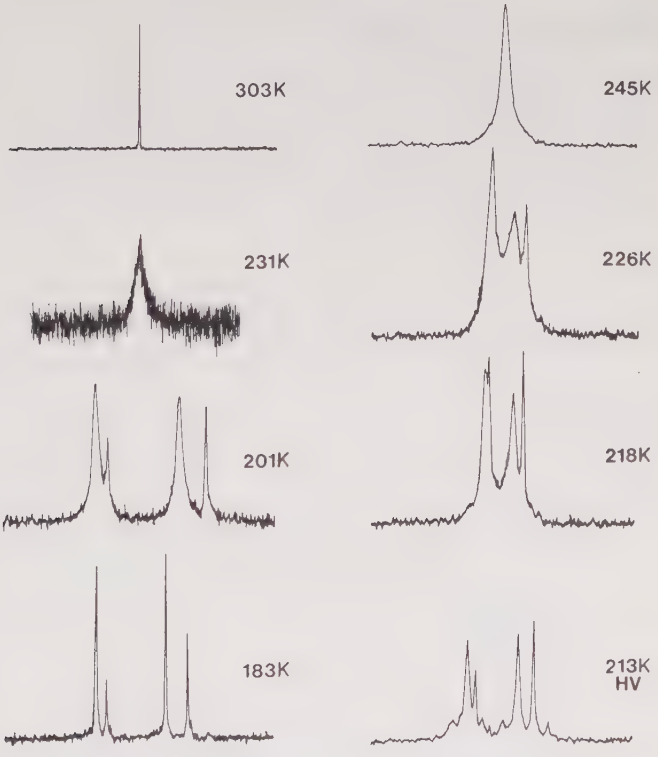


Abb. 23: Qualitativer Vergleich der $^{31}P\{^1H\}$-Signalaufspaltung als f(T) für $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Aceton und $CHCl_3$, ext. CD_3COCD_3-Lock.

Die unterschiedlichen Halbwertsbreiten der genannten Signalgruppen kann von uns derzeit noch nicht erklärt werden. Wesentlich scheint aber zu sein, daß in chemisch so unterschiedlichen Solventien wie Toluol, Aceton und Chloroform eine prinzipiell gleichartige Aufspaltung des Resonanzsignals erfolgt.

Vergleich eines hochaufgelösten Spektrums

Um sicherzugehen, daß sich unter den Linien f_1 - f_7 der 36.434-MHz-Spektren nicht eine Feinstruktur verbirgt, wurde eine acetonische Lösung von $(Et_2PS_2)_2Zn$ bei 145,72 MHz (≡ einer Protonen-Grundfrequenz von 36o MHz) vermessen:

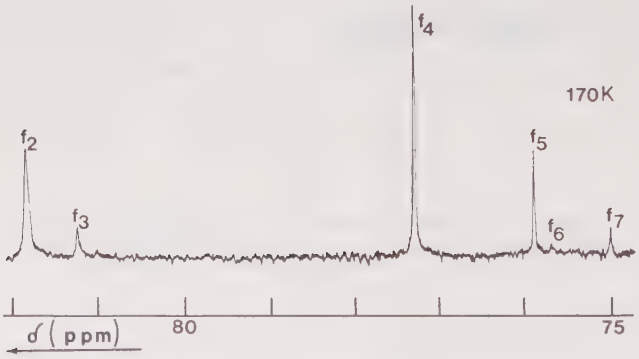


Abb. 24: Hochaufgelöstes $^{31}P\{^1H\}$-DNMR-Spektrum einer acetonischen Lösung von $(Et_2PS_2)_2Zn$, c_o = o,1 mol/l, interner CD_3COCD_3-Lock. (Dankenswerterweise aufgenommen von Dr. M. FEIGEL, Universität Bremen.)

T(K)	f_2 / I_2	f_3 / I_3	f_4 / I_4	f_5 / I_5	f_6 / I_6	f_7 / I_7
17o	81,88 .13o	81,27 .o17	77,3o .142	75,91 .o45	-	75,oo .oo9

Tab. 2o: Signallagen (ppm) und Intensitäten in Abb. 24

Ein Vergleich dieses Spektrums mit demjenigen in der Abb. 23 (links) belegt, daß auch bei höherer Meßfrequenz (und damit besserer Auflösung) keine weiteren Signale zu erkennen sind. (Die Linie f_7 erscheint im hochaufgelösten Spektrum auch am Koaleszenzpunkt als scharfes Signal und ist möglicherweise auf eine Verunreinigung oder einen „spike" zurückzuführen.)

Wegen der guten Separation der Signale in Abb. 24 ist auch eine zuverlässigere Integration möglich. Aus Tab. 2o folgt für die Intensitätsverhältnisse: R_1 = o,92 und R_2 = o,37.

Nachdem der Einfluß der Konzentration und des Lösungsmittels auf das Aufspaltungsmuster geschildert worden ist, verbleibt noch zu klären, wie sich tetraedrische Dithiophosphinato-Komplexe mit anderen Zentralatomen oder anderen Resten R des Liganden in der $^{31}P\{^1H\}$-DNMR verhalten.

Wegen ihrer geringen Löslichkeit konnten die entsprechenden Hg-Komplexe nicht untersucht werden, wohl aber das $(Et_2PS_2)_2Cd$. Dessen $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren weisen bei Raumtemperatur ebenfalls ein Singulett auf, das sich mit abnehmender Temperatur verbreitert und eine dem Zn-Komplex analoge Aufspaltung zeigt.

Der Koaleszenzpunkt liegt bei dieser Verbindung jedoch so tief, daß bis zum Beginn des Ausfrierens der Lösung (~ 193 K) keine deutliche Differenzierung der einzelnen Signale auftritt. Dies zeigt, daß auch für diese ^{31}P-DNMR-Untersuchungen die Dithiophosphinato - Zn - Komplexe am geeignetsten sind.

Der Einfluß des Restes R im Liganden

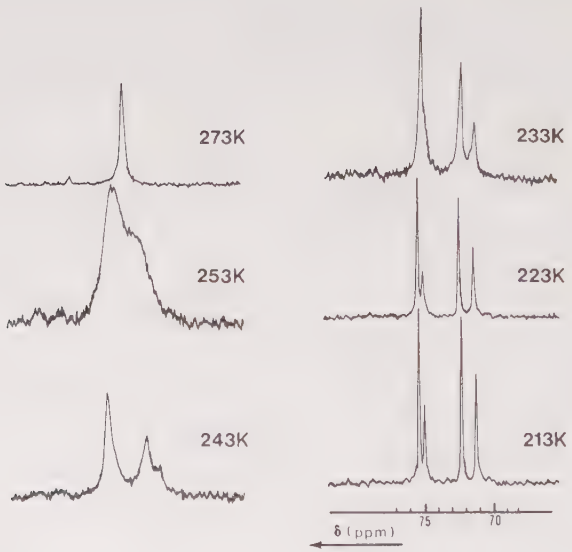


Abb. 25: Aufspaltung des $^{31}P\{^1H\}$-Signals als f(T) für $[(n\text{-}Pr)_2PS_2]_2Zn$ in Toluol, c_o = 0,1 mol/l, externer CD_3COCD_3-Lock.

T(K)	f_2 / I_2	f_3 / I_3	f_4 / I_4	f_5 / I_5
273	73,7 -			
233	75,13 2o3o		72,2o 134o	71,12 57o
223	75,21 1364	74,86 57o	72,25 118o	71,13 74o
213	75,32 145o	74,94 68o	72,28 119o	71,17 94o

Tab. 21: Signallagen (ppm) und Intensitäten in Abb. 25

Nachdem bereits die thermodynamischen Daten der Lösungsgleichgewichte ein weitgehend ähnliches Verhalten der Ethyl- und n-Propyl-Komplexe des Zinks erkennen ließen, waren auch etwa gleichartige NMR-Spektren zu erwarten. Aus Abb. 25 ist in der Tat zu ersehen, daß die Temperaturabhängigkeit der Linienaufspaltung beim $(Et_2PS_2)_2Zn$ und dem $[(n\text{-}Pr)_2PS_2]_2Zn$ nahezu identisch ist.

Glücklicherweise unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen δ (ppm) dieser beiden Komplexe deutlich, so daß die in Mischungen auftretenden Signale leicht den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden können:

Mischungsspektren

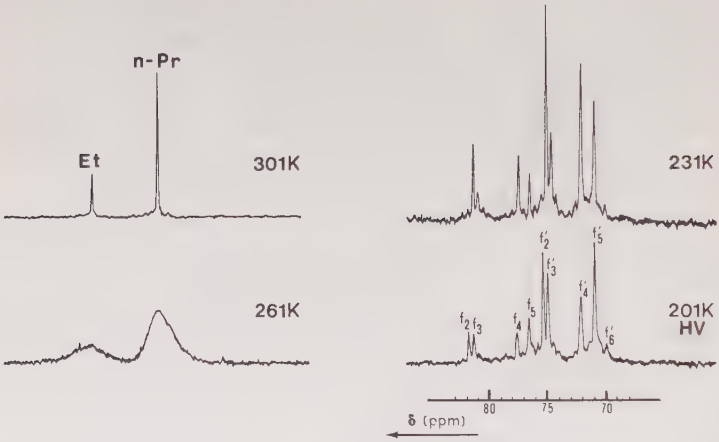


Abb. 26: $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektren einer Mischung von $[(n\text{-}Pr)_2PS_2]_2Zn$ (c_o = o,1 mol/l) und $(Et_2PS_2)_2Zn$ (c_o = o,o3 mol/l) in Toluol und als f(T); externer CD_3COCD_3-Lock.

T(K)	f_2 / I_2	f_3 / I_3	f_4 / I_4	f_5 / I_5	Komponente
3o1	79,63				$(Et_2PS_2)_2Zn$
	389				
231	81,45	81,12	77,66	76,68	
	441	232	342	3o1	
3o1	73,91				$[(n\text{-}Pr)_2PS_2]_2Zn$
	1o45				
231	75,21	74,83	72,24	71,15	
	1145	673	1o7o	888	

Tab. 22: Signallagen (ppm) und Intensitäten in Abb. 26

In Abb. 26 ist das $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum einer Mischung der Ethyl- und n-Propylkomplexe des Zinks wiedergegeben. Zur besseren Zuordnung der Linien wurden beide Verbindungen im Konzentrationsverhältnis 1:3 eingesetzt. Auf den ersten Blick scheint sich jeder der beiden Komplexe so zu verhalten, als ob der jeweils andere nicht zugegen wäre: Für jede Verbindung erscheint eine gleich große Anzahl von Signalen mit den gleichen chemischen Verschiebungen wie in den Spektren der Einzelkomponenten (Abb. 21 und 25). Vergleicht man jedoch die entsprechenden Intensitätsverhältnisse R_3 (Glg. 5o), ergibt sich folgende Übersicht:

$[(n\text{-}Pr)_2PS_2]_2Zn$	$(Et_2PS_2)_2Zn$	Mischung	
		Et	n-Pr
233 K	233 K	231 K	
c_o = o,1 mol/l	c_o = o,o3 mol/l	c_o = o,o3 mol/l	c_o = o,1 mol/l
4,2	18	1,5	1,4

Tab. 23: Intensitätsverhältnisse $R_3 = (I_{f_2} + I_{f_4}) : (I_{f_3} + I_{f_5})$ in den Spektren der Mischung und den gleich konzentrierten Lösungen der Einzelkomponenten.

Nun ergab sich aus dem Vergleich der Spektren in Abb. 21 und 25 bereits der Befund, daß das Intensitätsverhältnis R_3 der Liniengruppe $(f_2 \wedge f_4)$ sowie $(f_3 \wedge f_5)$ offenbar konzentrationsabhängig ist und sich mit zunehmendem Gehalt der Lösung ver-

kleinert, d.h., die Intensität der Gruppe ($f_3 \wedge f_5$) wird im Verhältnis zu ($f_2 \wedge f_4$) größer. Mit der Prämisse, daß sich diese Beobachtung generalisieren läßt (in Abschnitt 4 wird diese Annahme durch Modellvorstellungen erhärtet werden), verhalten sich beide Komplexe in der Mischung so, als ob die Konzentration etwa ($c_{o_{Et}} + c_{o_{n\text{-}Pr}}$) betragen würde. Dies bedeutet aber, daß sich beide Komplexe sehr wohl gegenseitig beeinflussen, ohne daß sich dabei die Lagen der Signale von beiden Verbindungen veränderten.

Eine Erklärung dieses Phänomens könnte im Ligandenaustausch gemäß

$$ZnL'_2 + ZnL_2 \rightleftharpoons [Zn_2L'_2L_2] \rightleftharpoons 2\ ZnLL' \qquad \text{Glg. 51}$$

liegen, der auch durch die sehr ähnlichen thermodynamischen Daten der beiden beteiligten Komplexe (L' = $(n\text{-}Pr)_2PS_2$; L = Et_2PS_2) durchaus möglich erscheint.

Unabhängig davon lassen die Spektren in Abb. 26 erkennen, daß die chemische Verschiebung δ der einzelnen ^{31}P-Kerne zum einen durch den Rest R, zum anderen durch die noch zu klärende Eigenschaft festgelegt wird, welche die Linienaufspaltung bewirkt, aber unabhängig davon, welcher andere Ligand am jeweiligen Zn-Atom gebunden ist (keine „long range"-Kopplungen).

Zusammenfassung der $^{31}P\{^{1}H\}$-DNMR-Untersuchungen

Die Komplexe $(R_2PS_2)_2Zn$ (R = Et, n-Pr) zeigen im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen eine Signalaufspaltung. Als Hauptlinien treten zwei Bandenpaare auf, deren Intensitätsverhältnis konzentrations- und temperaturabhängig ist. In einer dieser Gruppen verhalten sich die Intensitäten der beiden Linien konstant ≃ 1:1, in dem anderen Paar (etwa) wie 1:3.

Eine Zuordnung der Liniengruppen zu einer bestimmten chemischen (und magnetischen) Umgebung der entsprechenden ^{31}P-Kerne ist nun generell nur möglich, wenn hinreichendes Vergleichsmaterial zur Verfügung steht (was nicht der Fall ist!), oder aber, indem man eine Querverbindung zu den Ergebnissen eines völlig unabhängigen Verfahrens herstellt. Die Röntgenstrukturanalyse im folgenden Abschnitt erlaubt es, den zweiten Weg zu beschreiten und einen Reaktionsmechanismus vorzuschlagen, der auch eine Deutung dieser Tieftemperatur-$^{31}P\{^{1}H\}$-Spektren gestattet.

3.11 Die Festkörper-Struktur des $\left[(n\text{-}Pr)_2PS_2\right]_2Zn$

Wie bereits erwähnt, untersuchten CALLIGARIS, NARDIN und RIPAMONTI [7,8] die Kristallstruktur des Bis(diethyldithiophosphinato)-Zn(II) und bestätigten, daß die Annahme der Dimerenbildung [6] - für den Festkörper - richtig war: Entsprechend Abb. 2 bindet jedes der beiden Zn-Atome einen Liganden als viergliedrigen Chelatring und das jeweils andere Zentralatom über eine Ligandenbrücke.

Eine gleichartige Doppelbrückenstruktur weisen auch

$[(i\text{-}PrO)_2PS_2]_2Zn$ (33),
$[(i\text{-}PrO)_2PS_2]_2Cd$ (33),
$(Et_2PS_2)_2Co$ (7,8)

und das $[(n\text{-}Pr)_2PS_2]_2Zn$

auf, wie die im folgenden dargestellten Ergebnisse einer entsprechenden Röntgenstrukturanalyse von H. WUNDERLICH (39) beweisen:

Bis(di-n-propyldithiophosphinato)-Zn(II) kristallisiert im triklinen System mit der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle enthält eine Formeleinheit des Dimeren (Z = 1) und wird durch die Achsen

a = 8,4o9(5) Å
b = 9,771(6) Å
c = 13,451(7) Å

sowie die Winkel

α = 9o,99(5)°
β = 99,28(4)°
γ = 1o5,27(5)°

charakterisiert. (Die in Klammern angefügten Zahlen geben die geschätzten Standardabweichungen in Einheiten der letzten Ziffer wieder.)

Die Molekülstruktur des $[(n\text{-}Pr)_2PS_2]_2Zn$ ist in Abb. 27 dargestellt. Auch diese Verbindung kristallisiert, wie $(Et_2PS_2)_2Zn$, in Form dimerer Einheiten gemäß Abb. 2, wodurch implizit die im Abschnitt 3.7 getroffene Feststellung eines reinen Dimerengleichgewichts bestätigt wird.

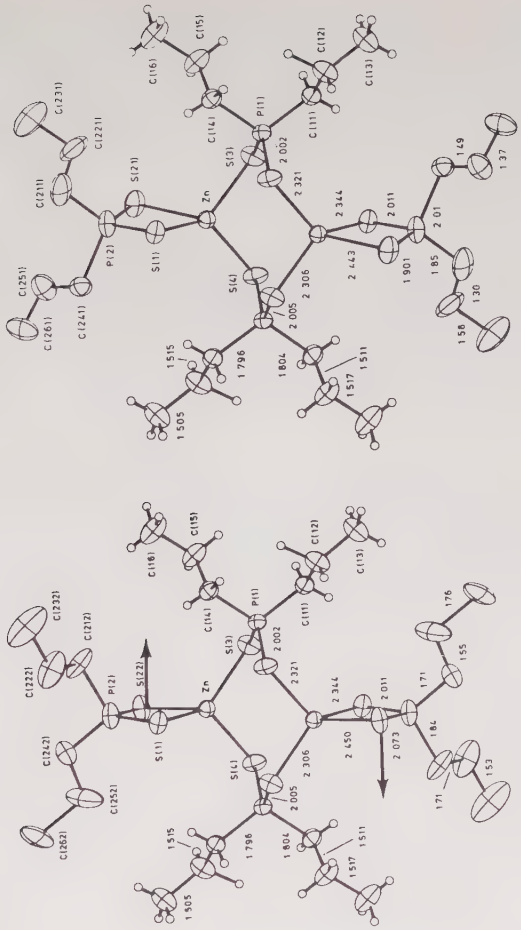


Abb. 27: ORTEP(40)-Plot der zwei möglichen Beschreibungen der Dimerenstruktur im Festkörper des $\left[(n\text{-Pr})_2PS_2\right]_2Zn$. In der Mitte des 8-Rings befindet sich ein Inversionszentrum; die Eigensymmetrie des Moleküls ist $\bar{1}$.

Nun weist diese Molekülstruktur eine Besonderheit auf: Während sich die Positionen der C-Atome in den Brückenliganden mit noch vertretbaren thermischen B-Parametern bestimmen ließen, ergaben sich zunächst für die Reste R der Ringliganden extrem große Aufenthaltsellipsoide, die eine genaue Lokalisierung der C-Atome nicht zuließen. Dies war jedoch unter der Annahme möglich, daß die Chelatringe nicht eben sind, sondern daß vielmehr eines der Schwefelatome aus der Ebene herausklappt. Dadurch wiederum muß auch die durch den P-Tetraeder festgelegte Ebene der direkt am Ring-Phosphor liegenden C-Atome „kippen".

Bei diesem Vorgang bestehen für jeden Chelatring zwei Möglichkeiten: das nicht fixierte S-Atom kann sich ober- oder unterhalb der durch die drei anderen Atome festgelegten Ebene aufhalten. Unter Beibehaltung der Symmetrieeigenschaften des Moleküls ergeben sich dabei die in Abb. 27 gezeigten, zwei möglichen Beschreibungen der fehlgeordneten Dimerenstruktur. Sie lassen sich durch synchrones Umklappen zweier, zur Papierebene „trans"-ständiger Schwefelatome der beiden Chelatringe ineinander überführen (angedeutet durch kleine Pfeile in Abb. 27), und stellen Extreme für die maximale Verdrillung des Moleküls entlang der P(2)-Zn-Zn-P(2)-Achse dar.

Mit der Annahme, daß diese zwei Konformeren in den Festkörper „einkristallisieren", konnten die in Abb. 27 gezeigten Feinstrukturen berechnet werden, in denen nunmehr auch die C-Atome der Chelatliganden mit befriedigender Genauigkeit zu lokalisieren sind.

Daß sich eine sinnvolle Röntgenfeinstruktur nur unter der Annahme dieses Umklappens der Chelatringe berechnen läßt, darf als Hinweis für eine Spannungsenergie in den viergliedrigen Ringen gelten, die offenbar jeweils dann ein Minimum aufweist, wenn eines der Schwefelatome in die „Hoch"- oder „Tief"-lage umklappt.

Ein weiteres, bemerkenswertes Ergebnis dieser Strukturanalyse, das sich in Übereinstimmung mit gleichartigen Befunden beim $(Et_2PS_2)_2Zn$ [8] befindet, betrifft die ZnS-Abstände: Während sie in den Brücken unserer Modellsubstanzen sämtlich in dem kleinen Intervall

$$d_{ZnS_B} = 2{,}32 \pm 0{,}01 \text{ Å}$$

liegen, werden in den Chelatringen ZnS-Bindungslängen bis zu 2,51 Å [8] gefunden (vergl. auch Abb. 27). Ein solcher Wert liegt deutlich über der Summe der Kovalenzradien für die Einfachbindung von 2,35 Å [41].

Der Brücken-ZnS-Abstand von 2,32 Å entspräche im Vergleich dazu weitaus eher den Erwartungen, die an einen resonanzstabilisierten Chelatring (Abb. 1) gestellt werden. Die Tatsache, daß die ZnS-Bindungslängen im Chelatring durchweg größer sind als diejenigen in den Brückenliganden, ja z.T. sogar größer als die ZnS-Einfachbindung, ist ein weiterer Hinweis auf die Ringspannung, der im folgenden Abschnitt wieder aufgegriffen werden wird.

4. Diskussion

4.1 Die Triebkräfte der Gleichgewichtsreaktion

Die vorstehend aufgeführten thermodynamischen Daten haben das Postulat von KUCHEN, METTEN und JUDAT [6] quantitativ bestätigt, nach dem Dithiophosphinato-Komplexe des Zinks und Cadmiums in Lösung einem (reinen) Dimerisationsgleichgewicht unterliegen:

$$2\ (R_2PS_2)_2M \rightleftharpoons \left[(R_2PS_2)_2M\right]_2$$

(R = Et, n-Pr; M = Zn, Cd)

Die „Rückreaktion", also die Dissoziation, wird durch die Entropiezunahme begünstigt; ihr wirkt als Triebkraft der „Hinreaktion" eine negative Reaktionsenthalpie entgegen. Im Temperaturintervall $\sim 273 < T < \sim 373$ erreicht der Term $T\Delta S^{\circ}$ ungefähr den Wert von ΔH°, so daß sich das beobachtete Gleichgewicht einstellen kann.

Da das Monomere im Vergleich zum Dimeren die energiereichere Form darstellt, erhebt sich die Frage, auf welche Weise diese Energie vom Monomeren „gespeichert" wird.

Wie in Abb. 2 skizziert, verändert sich bei der Gleichgewichtsreaktion lediglich die Struktur zweier Chelatliganden, die in Ligandenbrücken umgewandelt werden. Daher liegt die Vermutung nahe, daß die Triebkraft der „Hinreaktion" durch eine Ringspannungsenergie entsteht.

Hinweise darauf sind bereits im Abschnitt 3.11 erwähnt worden,

nämlich das Umklappen des Chelatrings und die vergrößerten ZnS-Bindungsabstände. Ein weiteres Argument für die Ringspannungsenergie läßt sich aus den Beträgen der Bindungswinkel verschiedenartiger R_2PS_2-Liganden ableiten:

Wird aus einer R_2PS_2-Brücke ein Chelatring geformt, muß die Winkelsumme erheblich reduziert werden: Geht man nämlich davon aus, daß der Schwefel im S_8-Ring [42] wie auch in den weitgehend spannungsfreien R_2PS_2- und R_2PSO-Brückenliganden einen „normalen" Bindungswinkel von 1o3 ± 5° [8,18,32,33] aufweist, und daß Phosphor und Zink Tetraederwinkel anstreben, muß die Winkelsumme der Dithiophosphinato-Liganden von

$$2 \times 1o9{,}5^\circ + 2 \times 1o3^\circ \backsimeq 425^\circ$$

auf 36o° vermindert werden.

Betrachtet man jedoch die Bindungswinkel der am Ringschluß beteiligten Atome, stellt man fest, daß sie unterschiedlich stark deformiert werden:

Wie Tab. 24 zeigt, werden die Bindungswinkel der Schwefel- und der Metallatome sowohl in den tetraedrischen (a...g), wie dem planarquadratischen (h) als auch dem oktaedrischen Komplex (i) deutlich verringert, während der Phosphor in einigen Fällen sogar eine Aufweitung des Tetraederwinkels erfährt. Diese Tatsache wird vermutlich nicht durch eine wesentlich geringere Deformierbarkeit der P-Bindungswinkel verursacht; vielmehr ist anzunehmen, daß sich die Schwefelatome bei einer weiteren Verringerung des S-P-S-Winkels dichter nähern müßten, als es ihre VAN DER WAALS-Radien (1,85 Å) zulassen.

	M Komplex	∢ S-M-S	∢ M-S-P	∢ S-P-S
a	$Zn[(n\text{-}Pr)_2PS_2]_2$ (39)	88,4	78,8...82,7	1o9,8...11o,4
b	$Zn(Et_2PS_2)_2$ (8)	85,3...86,3	8o,3...83,3	1o8,7...11o,4
c	$Zn[(i\text{-}PrO)_2PS_2]_2$ (33)	85,5	81,4...82,6	1o9,7...117,3
d	$Zn[(EtO)_2PS_2]_2$ (18)	85,9	81,5...82,5	1o9,7
e	$Cd[(i\text{-}PrO)_2PS_2]_2$ (33)	79,1	83,4...84,4	112,2...116,o
f	$Hg[(i\text{-}PrO)_2PS_2]_2$ (32)	76,3	79,7...91,6	112,1
g	$Pb[(EtO)_2PS_2]_2$ (43)	71,o	83,1...89,8	115,4...116,2
h	$Ni[(Me,Et)\ PS_2]_2$ (44)	87,8	85,7	1oo,7
i	$Ti(Et_2PS_2)_2Cl_2$ (45)	79,9	87,5...88,9	1o3,7

Tab. 24 Bindungswinkel im viergliedrigen MS_2P-Chelatring

In Abb. 28 sind diese Verhältnisse mit den Bindungswinkeln und -abständen der vorliegenden Strukturanalysen sowie den nach HUGGINS (41) geschätzten Kovalenzradien graphisch dargestellt. Trotz aller Einschränkung durch die nicht genau festzulegenden VAN DER WAALS-Radien wird aus dieser Zeichnung deutlich, daß

- der S-P-S-Winkel nicht weiter gestaucht werden kann, ohne daß sich die beiden S-Atome auf unzulässige Entfernung nähern, und
- daß sich zudem der Kovalenzradius (!) des Zinks und der VAN DER WAALS-Radius des Phosphors überschneiden.

Entlang beider Diagonalen des Chelatringes wirken also nach

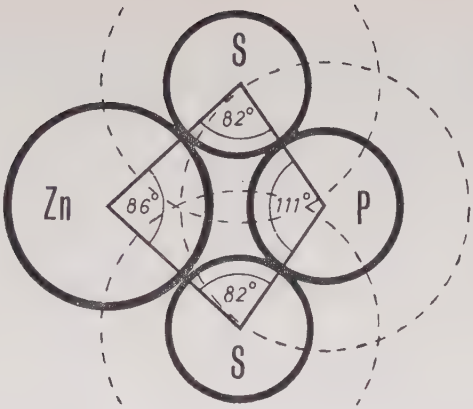


Abb. 28: Geometrische Konstruktion des ZnS_2P-Chelatrings aus (durchschnittlichen) Röntgenstrukturdaten. Die gestrichelten Linien entsprechen den VAN DER WAALS-Radien nach PAULING [41].

diesen Überlegungen intraanulare (COULOMBsche-) Abstoßungskräfte. Sie bewirken zum einen,

- daß der S-P-S-Winkel nicht weiter verkleinert werden kann, wodurch die Verringerung der Winkelsumme ganz zu Lasten des Schwefels und der Metallatome geht, und zum anderen
- die beobachtete Vergrößerung der Zn-S-Abstände im Chelatring (vergl. Abschnitt 3.11 und loc. cit. [8]).

Möglicherweise führt die so entstehende Ringspannung auch zu dem beobachteten Umklappen eines der Ringatome aus der ZnS_2P-Ebene.

Die heute vorliegenden Röntgenstrukturdaten erlauben recht

präzise Modellvorstellungen über die Entstehung der Ringspannung. Die daraus abzuleitenden Überlegungen stimmen mit den Ergebnissen von KUCHEN und HERTEL [1] überein, die die Assoziationsneigung verschiedenartiger, viergliedriger Chelatringe untersucht haben. Das Wechselspiel der intraanularen Abstoßung wird nun aber nicht nur durch die Kovalenzradien der Metall- oder der Chalkogenatome beeinflußt. Der induktive Effekt der organischen Reste R im Liganden und die Elektronegativitätsdifferenzen zwischen Zentral- und Schwefelatom dürften die Bindungsabstände wie auch die Kovalenz- und VAN DER WAALS-Radien ebenfalls beeinflussen, so daß durch dieses Wechselspiel eben nur die in dieser Arbeit untersuchten tetraedrischen Dithiophosphinato-Komplexe der zweiten Nebengruppe im „normalen" Temperaturbereich zwischen 0 und 100°C ein Assoziations-Gleichgewicht in Lösung zeigen.

Überträgt man diese Modellbetrachtung auf einen (hypothetischen) ZnO_2P-Chelatring, werden weitaus ungünstigere sterische Verhältnisse offenkundig: Ließe man nämlich eine Annäherung der beiden O-Atome bis auf 90 % ihrer VAN DER WAALS-Radien (1,4 Å) zu, ergäbe sich - mit dem recht zuverlässigen Wert d_{PO} = 1,5 Å [11,15] - ein O-P-O-Winkel von etwa 115°, wie er auch in den Phosphinato-Polymeren gefunden wird [15]. Selbst wenn dieser Winkel noch um einige Grade vermindert würde, kann nach dem Modell (analog zu Abb. 28) kein ZnO_2P-Ring entstehen, weil sich, wegen der ZnO-Bindungslänge ≃ 1,97 Å, die Zink- und Phosphoratome beim Ringschluß bis auf die Summe

ihrer Kovalenzradien nähern, d.h. eine Bindung eingehen müßten! Hinzu kommt, daß der Bindungswinkel des Sauerstoffs ganz erheblich auf unter 90° gestaucht werden müßte. (In den spannungsfreien Brückenliganden liegt der ZnOP-Winkel zwischen 137 und 153° [11-15].) Phosphinato-Komplexe bilden daher ausschließlich lineare Polymere und zwar durch alternierende Einfach- und Dreifach-Ligandenbrücken zwischen den Koordinationszentren [12-15].

Auch die Monothiophosphinato-Komplexe $(R_2PSO)_2M$ kristallisieren nach diesem Schema [10,11]. Bezüglich der intraanularen Abstoßungskräfte dürften sie eine Mittelstellung zwischen den R_2PO_2- und R_2PS_2-Verbindungen einnehmen. Die Tatsache, daß die im Festkörper nachgewiesenen linearen Polymeren in Lösung einer Degradation unterliegen [9], steht damit im Einklang. Ob der Kettenabbau bei sehr großer Verdünnung allerdings zu Monomeren mit Chelatringen führt, kann zur Zeit nicht entschieden werden.

Wenngleich die Molekülstruktur im Festkörper nicht unbedingt mit derjenigen in Lösung übereinzustimmen braucht, erlaubt sie doch Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse. Nach den derzeit vorliegenden Erkenntnissen bevorzugen R_2PSO- und R_2PO_2-Liganden aus den dargelegten sterischen Gründen eine Brückenbindung, während viergliedrige Chelatringe offenbar nur dann gebildet werden, wenn beide Chalkogene im Liganden Schwefelatome sind.

4.2 Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus

Um zu verstehen, in welcher Weise die hier untersuchten Komplexe in Lösung assoziieren bzw. dissoziieren, sind folgende Befunde zu berücksichtigen:

- Die Lösungen der untersuchten Komplexe sind Nicht-Elektrolyte. Eine Reaktion über Ionen ist daher auszuschließen.
- Die einzelnen Signale im $^{31}P\{^{1}H\}$-DNMR-Spektrum lassen sich nicht durch einzähnig fungierende Liganden erklären; wie man sich leicht verdeutlichen kann, wäre dann eine erheblich größere Zahl an Linien zu erwarten.
- Es ist daher mit einem Synchronmechanismus zu rechnen, bei dem sich zwei Monomere in der Weise nähern, daß ein gleichzeitiges Umklappen zweier ZnS-Bindungen die Assoziation zum Dimeren bewirken kann.

An einem Modell des $[(n\text{-}Pr)_2PS_2]_2Zn$, das - abstands- und winkelgetreu - mit Hilfe der Strukturdaten im Abschnitt 3.11 angefertigt wurde, läßt sich in der Tat ein solcher Reaktionsmechanismus verdeutlichen:

Wie Abb. 29 *) zeigt, lassen sich die beiden Chelatringe des Dimeren D_3 so weit nähern, daß die (mit X gekennzeichneten) Schwefelatome in die Koordinationssphäre des jeweils „fremden" Zinkatoms eindringen und damit dessen Koordinationszahl erhöhen. Dabei bleiben alle Bindungswinkel und -abstände erhalten; die Verformung wird allein durch den sehr leicht zu verstellenden Brücken-8-Ring ermöglicht.

---

*) Die zeichnerische Darstellung (Abb. 29 und 30) erfolgte nach Photographien. Die Alkylreste wurden, der Übersichtlichkeit halber, lediglich durch die α-C-Atome angedeutet.

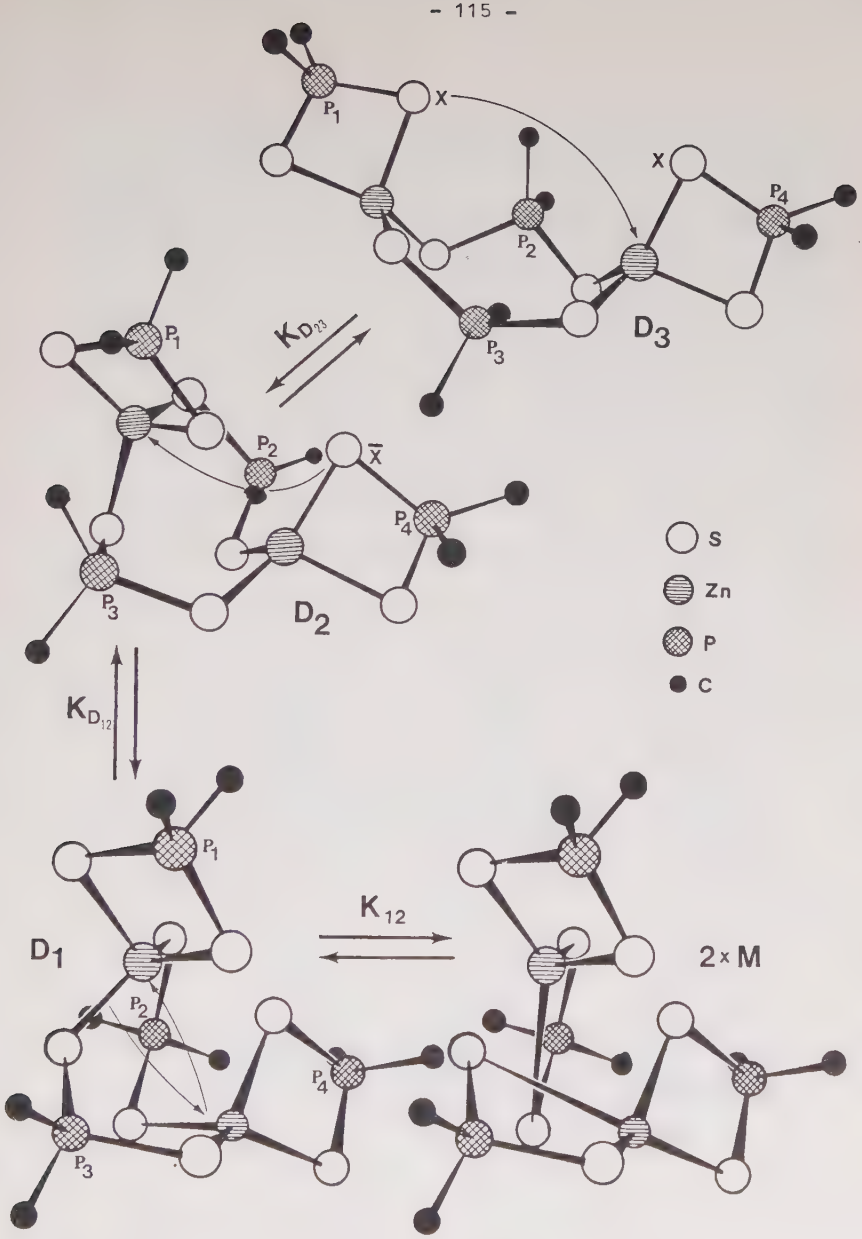


Abb. 29: Modellvorstellung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus

Bedeutsam für die spätere Interpretation der $^{31}P\{^{1}H\}$-DNMR-Spektren (Abschnitt 3.1o) ist nun die Vorstellung, daß dieser Vorgang in zwei Stufen erfolgen kann: Zunächst wird der - im Bild - linke Chelatring des Konformeren D_3 „hineingeklappt", und man gelangt zur Struktur D_2. In einem nächsten Schritt wird nun auch der zweite (rechte) Chelatring zur Mitte bewegt, wodurch das Schwefelatom $\overline{X}$ dem (linken) Zinkatom genähert wird. Im so entstandenen Konformeren D_1 des Dimeren hat sich ein zentraler „Bindungskäfig" herausgebildet, in dem alle Liganden gleichberechtigt sind und sowohl in der Chelat- wie der Brükkenform vorliegen können. Dies wird in Abb. 3o verdeutlicht.

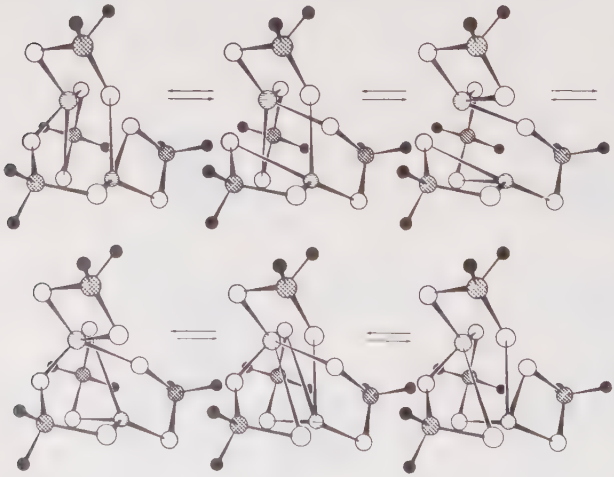


Abb. 3o: Valenztautomere Formen des Dimeren D_1 in Abb. 29.

Unter der Bedingung, daß das Molekül stets zwei Chelatringe und zwei Brücken enthält, lassen sich unschwer eine Reihe valenztautomerer Formen konstruieren, die durch synchrones Umklappen zweier Zn-S-Bindungen ineinander übergeführt werden können. Ob diese Strukturen tatsächlich alle auftreten, kann natürlicherweise nicht entschieden werden. Wesentlich ist aber die Tatsache, daß durch synchrones Umklappen zweier bestimmter ZnS-Bindungen aus diesem Molekül zwei Monomere (2 x M) gebildet werden können, ohne daß dabei Bindungswinkel oder -abstände (wesentlich) verändert werden müßten.

Verfolgt man diesen Reaktionsweg in umgekehrter Richtung, zeigen diese Modellbetrachtungen, wie die Assoziation zum Dimeren D_1 durch (geeignete) Annäherung zweier Monomerer und anschließendes synchrones Umklappen zweier ZnS-Bindungen bewirkt werden könnte. Das Konformere D_1 müßte nun „auseinandergeklappt" werden, um zur Struktur D_3 zu gelangen, die im Festkörper nachgewiesen wurde. Wir nehmen an, daß dieser Vorgang, wie oben beschrieben, über ein weiteres Konformeres D_2 erfolgt, weil sich diese Modellbetrachtungen dann mit den Ergebnissen der $^{31}P\{^1H\}$-DNMR-Untersuchungen (Abschnitt 3.1o) korrelieren lassen:

Aus den osmometrisch bestimmten thermodynamischen Daten können die Mono- und Dimerenkonzentrationen in den vermessenen Lösungen und für die jeweiligen Temperaturen abgeschätzt werden (ΔH^o und ΔS^o als konstant betrachtet):

c_o	T	$\bar{K}_{12}$	[A]	[A2]	[A2]:[A]
0,1	303	33	0,032	0,034	~1
	243	870	$7 \cdot 10^{-3}$	0,046	~6
	213	8900	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,049	~21
	203	22500	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,049	~33
0,01	233	1800	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	~3
	213	8900	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	~6
	193	63000	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	~18

Tab. 25: Geschätzte Mono- und Dimerenkonzentrationen in den Lösungen von $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol bei tiefen Temperaturen.

Die Werte der Tab. 25 belegen, daß

- bei den wohldifferenzierten Spektren ($T < 223$ K) der konzentrierten Lösung (Abb. 21) überwiegend Dimere im Gleichgewicht vorliegen, und daß
- eine Korrelation zwischen dem Dimeren:Monomeren-Verhältnis und den Intensitäten der NMR-Signale nicht gegeben ist.

Die Linienaufspaltung muß daher durch ganz bestimmte chemische Umgebungen der einzelnen ^{31}P-Kerne im Dimeren hervorgerufen werden. Aus dieser Überlegung heraus liegt es nahe, die oben geschilderten Modellbetrachtungen mit der Lage der Signale zu verknüpfen:

Da in jedem Molekül D_1 stets zwei Chelat- und zwei Brückenliganden auftreten, bilden sich die Signale f_2 und f_4 mit einem Intensitätsverhältnis $R_1 = 1$ (Glg. 48) heraus. Sie erscheinen mit abnehmender Temperatur zuerst und verlieren bei zunehmendem Auftreten der Liniengruppe ($f_3 \wedge f_5$) an relativer Intensität R_3 (Glg. 5o), ohne daß sich dabei das Intensitätsverhältnis R_1 ihrer Signale ändert. Eine Linie wäre demnach den Ring- (P_1,P_4), die andere den Brücken-P-Atomen (P_2,P_3) zuzuordnen.

Die bei weiterem Abkühlen auftretenden Signale f_3 und f_5 werden nach diesem Modell dem zweiten Konformeren D_2 zugeordnet. Der ^{31}P-Kern P_4 des „isolierten" Chelatrings erzeugt die Linie f_3, während die verbleibende Dreier-Ligandengruppe ein entsprechend dreimal so intensives Signal f_5 hervorruft. Für eine solche Dreiergruppe von ^{31}P-Kernen lassen sich, ganz analog zu D_1, mehrere valenztautomere Strukturen konstruieren (Abb. 31). Die Tatsache, daß entsprechende separate Signale (zunächst) nicht auftreten, weist darauf hin, daß die Verweilzeiten τ in der Dreiergruppe deutlich kleiner sind als im D_1. (Die in den polymeren R_2PO_2- und R_2PSO-Komplexen vorliegenden Dreifach- und Einfachbrücken sind möglicherweise ein Hinweis für eine gewisse Stabilität solcher Dreier-Ligandengruppen.) Erst bei noch tieferer Temperatur tritt das Signal f_6 auf, das durch ^{31}P-Brückenatome im Dimeren D_3 oder in der Dreiergruppe entstehen könnte. Mit dessen Auftreten müßte dann auch die Linie f_3 durch den gleichzeitig herausgebildeten zweiten Chelatring um etwa den gleichen Betrag stärker werden.

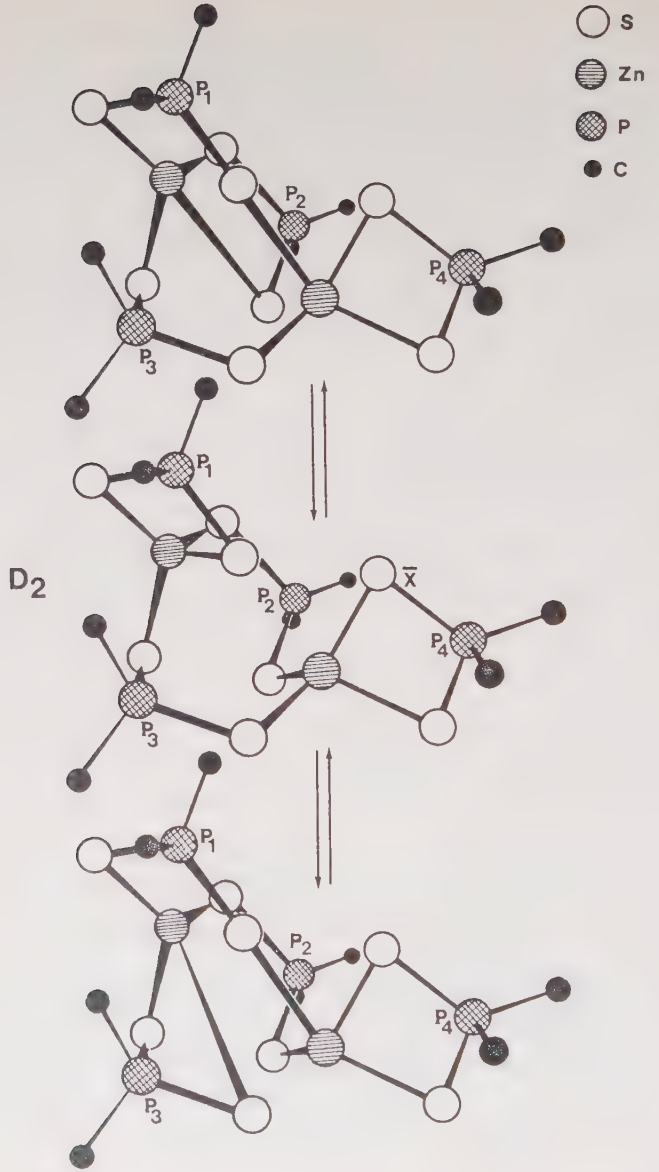


Abb. 31: Valenztautomere Formen der Dimerenstruktur D_2

Dieser Schritt, wie auch das „Endprodukt", nämlich das Dimere D_3, in dem beide Chelatringe „herausgeklappt" sind, kann im NMR-Spektrum aber nicht mehr deutlich verfolgt werden. Das ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß das Konformere D_2 erst bei Temperaturen unter 23o K erscheint, und daß die ziemlich konzentrierte Lösung unterhalb 19o K hochviskos wird und der Komplex (das Festkörper-Dimere?) teilweise auskristallisiert.

Nach diesen Überlegungen müßte man folgende Zuordnung der Signale f_1 bis f_6 treffen (vergl. Abb. 29):

f_1 => Ring-P-Atome im Monomeren (f_1 tritt nur in der sehr verdünnten Lösung (Abb. 22) bei 213 K auf, für die gemäß Tab. 25 noch eine erhebliche Monomerenkonzentration zu erwarten ist.)

f_2 => Ring-P-Atome in D_1 (P_1, P_4)

f_3 => Ring-P-Atom P_4 in D_2

f_4 => Brücken-P-Atome in D_1 (P_2, P_3)

f_5 => (äquivalente) P-Atome der Dreiergruppe (P_1-P_3) in D_2

f_6 $\stackrel{?}{=}$ Brücken-P-Atome in der Dreiergruppe des Konformeren D_2 oder im Dimeren D_3

f_7 : Dieses Signal trat deutlich nur in einer Probe (Abb. 24) auf und nahm am Austauschprozess nicht teil, da es auch am Koaleszenzpunkt als scharfes Signal erschien. Es könnte sich daher um eine Verunreinigung in der verwendeten Probe, oder, da sich auch seine Lage nicht mit der Temperatur ändert, um einen sog. „spike" handeln.

4.3 Simulation der $^{31}P\{^{1}H\}$-DNMR-Spektren

Nach dem oben vorgeschlagenen Reaktionsschema entstehen die Resonanzsignale durch intramolekulare Austauschprozesse. Innerhalb des Konformeren D_1 bildet sich das Dublett ($f_2 \wedge f_4$), in dem Molekül D_2 hingegen die Linien f_3, f_5 (und f_6). Das Intensitätsverhältnis R_3 (Glg. 5o) zwischen diesen beiden Signalgruppen muß daher entsprechend der VAN'T HOFFschen Reaktionsisobaren eine Funktion der Temperatur sein.

Linienbreite und Aufspaltung in den beiden Signalgruppen wiederum wären nach diesem Modell jeweils wie separat verlaufende (nicht koppelnde) Zwei-Teilchen-Austauschvorgänge zu behandeln. Nun wird das dimere Molekül prinzipiell durch zwei Chelatringe und zwei Brückenliganden gebildet und das Intensitätsverhältnis $R_1 \simeq 1$ (Glg. 48) entspricht völlig diesem Modell. Anders die Signalgruppe ($f_3 \wedge f_5$):

In allen Spektren ist (bei genügend tiefen Temperaturen) f_5 stets deutlich stärker als f_3. Nun lassen sich derartige Intensitätsverstärkungen einzelner Signale bei Doppelresonanzbetrieb ggf. durch den OVERHAUSER - Effekt erklären; die Tatsachen jedoch, daß sich einerseits das Intensitätsverhältnis R_2 (Glg. 49) in verschiedenartigen Lösungsmitteln, bei Änderung der Konzentration wie auch bei „Wechsel" des Restes R im Liganden nicht ändert, und daß zum anderen die Modellbetrachtungen in Abb. 29 ein Intensitätsverhältnis R_2 von $I_{f_3} : I_{f_5} = 1:3$ durch das Dimere D_2 durchaus zulassen, ermutigte uns, eine dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus ent-

sprechende Simulation der Spektren unter Ausklammerung des OVERHAUSER-Effekts vorzunehmen.

In der $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektroskopie stehen derzeit noch keine gesicherten Methoden zur mathematischen Behandlung derartiger Linienaufspaltungen zur Verfügung, und wegen der Komplexität der NMR-Spektren kann eine solche auch nur näherungsweise möglich sein. (So wird z.B. im folgenden nicht berücksichtigt, daß sämtliche Signale mit abnehmender Temperatur eine (stetige) Drift zu niedrigem Feld hin aufweisen; vergl. Tab. 18, 19 und 21.)

Die hier vorgestellte Modellrechnung basiert auf einem von GUTOWSKY, McCALL und SLICHTER [46] erarbeiteten Konzept für einen (nicht koppelnden) Zwei-Teilchen-Austausch in der ^{1}H-NMR, der vom mathematischen Ansatz her aber keine Spezifizierung auf eine bestimmte Kernart beinhaltet.

Im Abschnitt 3.1o ist bereits erwähnt worden, daß die Signalaufspaltung durch die Verweilzeit τ der Kerne in den jeweiligen Positionen bestimmt wird (Glg. 47). Die Temperaturabhängigkeit von τ wiederum wird durch die ARRHENIUS-Gleichung

$$k = k_o \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad \text{Glg. 52}$$

festgelegt, denn die Verweilzeit ist der Geschwindigkeitskonstanten k, die in diesem Zusammenhang anschaulicher als Umklapphäufigkeit bezeichnet werden sollte, umgekehrt proportional:

$$\tau = \frac{1}{k} \qquad \text{Glg. 53}$$

(k_o bezeichnet man als Häufigkeits- oder Frequenzfaktor.)

GUTOWSKY und HOLM [47] entwickelten für die Berechnung der Linienform $g(\nu)$ die Gleichung

$$g(\nu) = [(1 + \bar{\tau}\pi\Delta)U + VW] / (4\pi^2U^2 + W^2) \qquad \text{Glg. 54}$$

$$U = (0{,}25\Delta^2 - \nu^2 + 0{,}25\delta\nu^2)\bar{\tau} + \Delta/4\pi$$
$$V = [-\nu - 0{,}5(x_R - x_B)\delta\nu]\bar{\tau}$$
$$W = 0{,}5(x_R - x_B)\delta\nu - (1 + 2\pi\bar{\tau}\Delta)\nu$$

Mit x_R und x_B werden die Molenbrüche der ^{31}P-Atome im Ring- bzw. Brückenzustand bezeichnet. $\delta\nu$ gibt die Differenz $\nu_B - \nu_R$ und Δ die Halbwertsbreite bei maximaler Linienaufspaltung an. Letztere wurde in unseren Spektren zu 4,0 $\pm$ 0,5 Hz bestimmt.

Bei einer Linienaufspaltung in genau zwei Signale bestimmt man also im Bereich des langsamen Austauschs den Abstand $\delta\nu$ zwischen den beiden Resonanzfrequenzen (in Hz) und die Halbwertsbreite Δ(Hz) als Konstanten. Für die jeweils gewählte Temperatur setzt man sodann die mittlere Verweilzeit $\bar{\tau}$ als Parameter ein und berechnet das Spektrum als Funktion der Frequenz ν (Hz), wobei das arithmetische Mittel

$$\bar{\nu} = \frac{\nu_B + \nu_R}{2} = 0 \qquad \text{Glg. 55}$$

gesetzt wird. Die mittlere Lebensdauer $\bar{\tau}$ errechnet man gemäß

$$\bar{\tau} = \frac{\tau_B \cdot \tau_R}{\tau_B + \tau_R} , \qquad \text{Glg. 56}$$

und der Zusammenhang zwischen den Molenbrüchen und den jeweiligen Verweilzeiten ergibt sich aus der Gleichgewichts-

bedingung

$$k_B \cdot c_B = k_R \cdot c_R \quad . \qquad \text{Glg. 57}$$

(c = Konzentration)

Mit Glg. 53 erhält man daraus

$$\frac{c_B}{\tau_B} = \frac{c_R}{\tau_R} \qquad \text{Glg. 58}$$

und mit Glg. 56 , sowie Einführung der Molenbrüche und unter Berücksichtigung, daß $x_B + x_R = 1$, die Beziehungen:

$$\tau_B = \frac{1}{k_B} = \frac{\bar{\tau}}{x_R} \quad \text{und} \quad \tau_R = \frac{1}{k_R} = \frac{\bar{\tau}}{x_B} \qquad \text{Glg. 59}$$

Das Problem der Simulation jedes Linienpaares als Funktion der Temperatur beschränkt sich damit auf die Bestimmung der entsprechenden Werte für k_o und E_a in Glg. 52, die nach einer „line-shape-Analyse" durch Optimierung ermittelt werden könnten. Für das hier anstehende Einzelproblem genügt es jedoch, passende Werte durch Probieren mit einem geeigneten Programm herauszufinden.

Für die in Abb. 21 gezeigten Spektren des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol wurde mit den Glg. 52 - 59 nach folgendem Schema vorgegangen:

a) Bestimmung des Intensitätsverhältnisses R_3

Die Intensitätsverhältnisse $R_3 = (I_{f_2} + I_{f_4}) : (I_{f_3} + I_{f_5})$ aus den Spektren für 2o3 - 233 K (Abb. 21) werden mit den Konzentrationsverhältnissen der Dimeren D_1 und D_2 verknüpft:

$$R_3 \triangleq K_{D_{12}} = \frac{[D_2]}{[D_1]} \qquad \text{Glg. 6o}$$

Folgende Werte für $K_{D_{12}}$ wurden gemessen:

2o3 K:	o,85
213 K:	o,59
223 K:	o,46
233 K:	o,29

Durch einen einfachen, graphischen Ausgleich über die Gleichung: $\ln K = f(1/T)$ resultiert aus diesen Werten die Ausgleichsgerade

$$\ln K_{D_{12}} = \frac{1744}{T} - 8{,}75 \,, \qquad \text{Glg. 61}$$

und daraus, analog zu Glg. 31:

$$\Delta H^R_{D_{12}} = -14{,}5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^R_{D_{12}} = -73 \text{ J/(mol·K)}$$

Diese thermodynamischen Daten zeigen, daß der Übergang von D_1 nach D_2 mit einer negativen Reaktionsenthalpie verknüpft ist, womit, ganz ähnlich wie bei dem „Initial"-Gleichgewicht zwischen Mono- und Dimeren, die Bedingungen für eine Gleichgewichtseinstellung gegeben sind, weil auch die Reaktionsentropie negativ ist. Letzteres erscheint plausibel, denn man kann sich vorstellen, daß das Dimere D_2 besser solvatisiert werden kann als das - fast kugelförmige - Konformere D_1.

Aus der Gleichgewichtskonstanten $K_{D_{12}}$ (Glg. 60 und 61) errechnen sich die Molenbrüche der entsprechenden ^{31}P-Spezies zu:

$$x_{R_1} = x_{B_1} = \frac{1}{2(K_{D_{12}} + 1)} \qquad \text{Glg. 62}$$

$$x_{R_2} = \frac{K_{D_{12}}}{4(K_{D_{12}} + 1)} \qquad \text{Glg. 63}$$

$$x_{B_2} = 3x_{R_2} \qquad \text{Glg. 64}$$

In Tab. 26 sind diese Werte für die Spektren des $(Et_2PS_2)_2Zn$

in Toluol (Abb. 21), sowie zugleich die mittleren Frequenzen $\bar{\nu}$ nach Glg. 55 und die jeweiligen mittleren Verweilzeiten $\bar{\tau}$ zusammengestellt; auf die letzteren wird alsbald zurückgegriffen werden:

T(K)	$x_{R_1} = x_{B_1}$	$\bar{\tau}_1$(sec)	$x_{B_2} = 3x_{R_2}$	$\bar{\tau}_2$(sec)	$\bar{\nu}(f_2,f_4)$ (Hz)
3o3	o,476	$7{,}6\cdot10^{-6}$	o,o364	$1{,}9\cdot10^{-4}$	1151
273	o,456	$2{,}o\cdot10^{-4}$	o,o659	$1{,}2\cdot10^{-3}$	1142
26o	o,441	$1{,}o\cdot10^{-3}$	o,o879	$3{,}1\cdot10^{-3}$	114o
253	o,431	$2{,}7\cdot10^{-3}$	o,1o3	$5{,}4\cdot10^{-3}$	1138
243	o,412	$1{,}2\cdot10^{-2}$	o,131	$1{,}2\cdot10^{-2}$	1143
233	o,387	$5{,}7\cdot10^{-2}$	o,168	$3{,}o\cdot10^{-2}$	115o
223	o,356	$3{,}2\cdot10^{-1}$	o,216	$8{,}1\cdot10^{-2}$	1154
213	o,315	$2{,}1\cdot10^{o}$	o,277	$2{,}4\cdot10^{-1}$	1158
2o3	o,266	$1{,}7\cdot10^{1}$	o,351	$7{,}7\cdot10^{-1}$	1164
183	o,154	$2{,}2\cdot10^{3}$	o,52o	$1{,}2\cdot10^{1}$	1151

Tab. 26: ^{31}P-Molenbrüche und Verweilzeiten als f(T) im Gleichgewicht des $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol, c_o = o,1 mol/l

b) Simulation der Liniengruppe $(f_2 \wedge f_4)$

Aus dem gut aufgelösten Spektrum für 2o3 K (Abb. 21, Tab. 18) ergeben sich für f_2 und f_4 die Konstanten

$$\delta\nu = 141 \text{ Hz}$$

$$\Delta = 4{,}o \text{ Hz}$$

Durch „trial and error" an Hand der Glg. 52 wurde eine gute Repräsentation des experimentellen Teilspektrums der Signale

f_2 und f_4 gefunden, wenn für die Aktivierungsenthalpie der Wert

$$E_{a_1} = 74{,}8 \text{ kJ/mol}$$

und als Frequenzfaktor

$$k_{o_1} = 4o{,}8 \text{ sec}^{-1}$$

eingesetzt wurden. Aus diesen Werten ergeben sich die in Tab. 26 aufgelisteten Verweilzeiten für die jeweiligen Temperaturen, die, in Glg. 54 eingesetzt, zum simulierten Spektrum für das Bandenpaar ($f_2 \wedge f_4$) führen.

c) Simulation der Liniengruppe ($f_3 \wedge f_5$)

Aus dem (gleichen) Spektrum für 2o3 K (Abb. 21) werden die Konstanten

$$\delta\nu = 163 \text{ Hz}$$

$$\Delta = 4{,}o \text{ Hz}$$

bestimmt; ganz analog und völlig unabhängig von b) wurde eine optimale Übereinstimmung zwischen simuliertem und experimentellem Spektrum ($f_3 \wedge f_5$) bei Anwendung der Glg. 54 gefunden, wenn

$$E_{a_2} = 42{,}4 \text{ kJ/mol}$$

und $$k_{o_2} = 24 \text{ sec}^{-1}$$

in Glg. 52 eingesetzt wurden. Weil die ^{31}P-Konzentration c_{B_2} im Brückenzustand des Konformeren D_2 nach Glg. 57 gleich $3c_{R_2}$ ist, folgt:

$$k_{R_2} = 3\, k_{B_2}\,, \qquad \text{Glg. 65}$$

und für die mittleren Verweilzeiten erhält man mit den Glg.56 und 59 die in Tab. 26 ausgedruckten Werte, welche als Para-

meter der Glg. 54 verwendet wurden.

d) Linearkombination der Teilspektren

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß man in Glg. 54 die unabhängige Variable ν (Hz) auf die Signalgruppen-Mitte bezieht. Im verwendeten Rechenprogramm wurde daher ν von -14o bis +14o Hz variiert.

Die Mittenfrequenz $\bar{\nu}$ nach Glg. 55 für die Bandengruppe $(f_3 \wedge f_5)$ liegt in dem Bezugsspektrum (2o3 K in Abb. 21) um δf_m = 27 Hz niedriger als $\bar{\nu}$ der beiden Linien f_2 und f_4. Daher, und unter Berücksichtigung der ^{31}P-Molenbrüche in den Teilspektren $(f_2 \wedge f_4)$ sowie $(f_3 \wedge f_5)$, ergibt sich die Linearkombination für das simulierte Gesamtspektrum aus der Gleichung

$$g(\nu) = g(\nu)_1 \cdot x_{R_1} + g(\nu+\delta f_m)_2 \cdot 2x_{R_2} \qquad \text{Glg. 66}$$

Zur zeichnerischen Darstellung verbleibt lediglich noch eine einfache Berechnung der Vergrößerungsmaßstäbe für das Zeichenfenster des Rechners. Dazu wurde das Maximum der intensivsten Bande des simulierten Spektrums zum Zeichenmaßstab des „Plotters" und der entsprechenden Höhe (cm) des Originalspektrums in Relation gesetzt. Ebenso wurde die X-Achse an den experimentellen Abzissenmaßstab (Hz/cm) angepaßt.

Auf diese Weise erhält man das in Abb. 32 dem experimentellen Ausgangsspektrum (Abb. 21) gegenübergestellte, simulierte Spektrum als f(T):

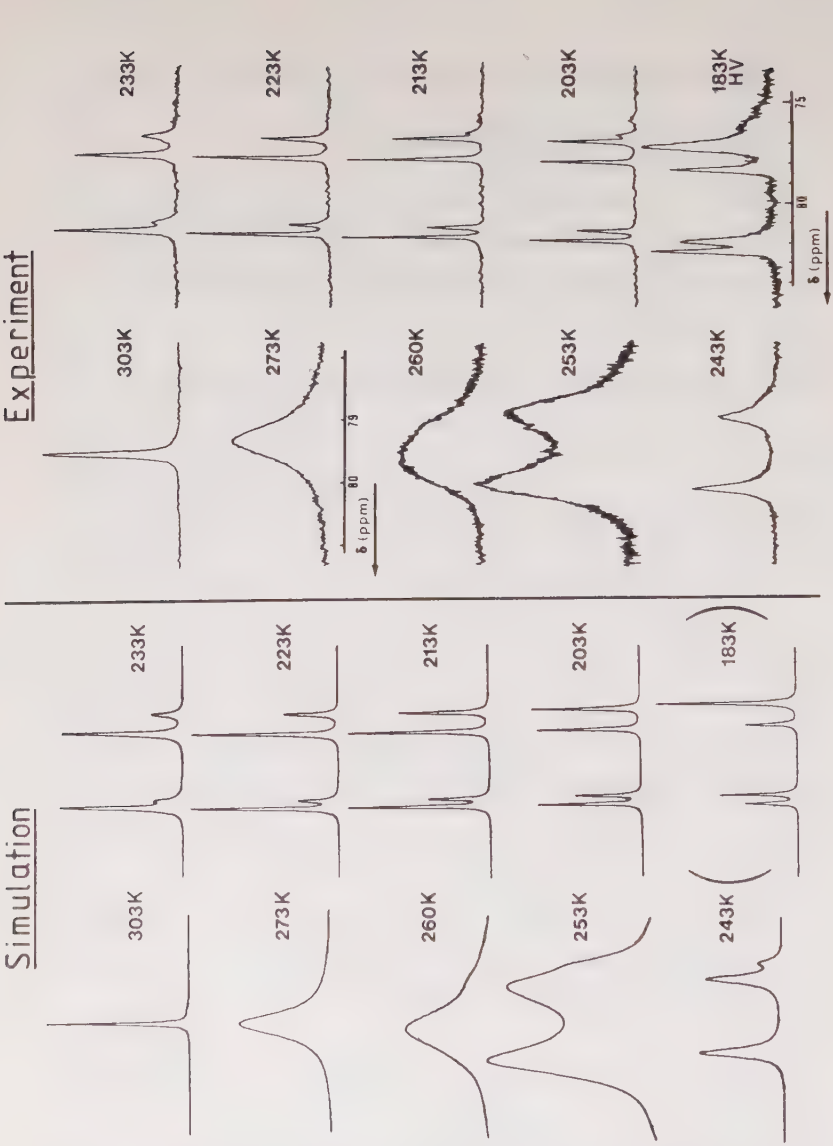


Abb. 32: Vergleich des simulierten mit dem experimentellen $^{31}P\{^{1}H\}$- DNMR-Spektrum für $(Et_2PS_2)_2Zn$ in Toluol (c_o = o,1 mol/l; vergl. Abb. 21)

In Tab. 27 werden die gemessenen mit den durch Simulation gewonnenen Frequenzen (in Hz) auch numerisch zusammengestellt:

T(K)	ν_{f_2}	ν_{f_3}	ν_{f_4}	ν_{f_5}
3o3	1151/1151			
273	1142/1142			
26o	114o/114o			
253	1191/1187		1o81/1o88	
243	1213/121o		1o73/1o77	1o35/ -
233	122o/1218	12o5/12o3	1o8o/1o82	1o42/1o47
223	1224/1223	12o9/12o6	1o84/1o85	1o46/1o5o
213	1228/1229	1213/1212	1o88/1o88	1o5o/1o53
2o3	1234/1235	1219/1218	1o93/1o93	1o56/1o56
(183	122o/1253	12o5/1234	1o79/11o3	1o42/1o65)

Tab. 27: Vergleich der Frequenzen $\nu_{f_{sim}} / \nu_{f_{exp}}$ zur Abb. 32

Es wäre unschwer möglich, auch die Linie f_6 (Abb. 21) durch eine dritte unabhängige Aufsplittung des Signals f_5 zu berücksichtigen, was durch den dritten angenommenen Reaktionsschritt (Bildung des Konformeren D_3) vertretbar wäre. Während sich die Aufspaltung der beiden Hauptliniengruppen aber über einen weiten Temperaturbereich verfolgen läßt, kann man über dieses intensitätsschwache Signal keine in gleicher Weise sicheren Aussagen treffen. Auf die Darstellung der Linie f_6 soll daher verzichtet werden.

Immerhin beweist die Übereinstimmung zwischen simuliertem und experimentellem Spektrum, daß die rechnerische Umsetzung der Modellbetrachtungen über den Reaktionsmechanismus die Signalaufspaltung als Funktion der Temperatur zu beschreiben in der Lage ist. Ob damit die wirklichen Verhältnisse aber erschöpfend beschrieben worden sind, ist natürlicherweise nicht sicher.

Eine zusätzliche Bekräftigung unserer Argumentation ergibt sich jedoch aus der außerordentlich hohen Empfindlichkeit dieses Simulationsverfahrens.

Zu einer exemplarischen Demonstration wurde in den folgenden Zeichnungen jeweils zunächst das theoretische Spektrum für 253 K (Abb. 32) dargestellt, welches mit den Konstanten der Glg. 52

$$\frac{E_{a_1}}{R} = 9000\ K$$

und

$$k_{o_1} = 40{,}8\ sec^{-1}$$

konstruiert wurde. In Abb. 33 wurden diese Konstanten in der dort angegebenen Weise modifiziert. Das Teilspektrum ($f_3 \wedge f_5$) wurde unverändert gelassen; wegen des geringen Gehaltes an D_2 bei dieser Temperatur ist seine Intensität (noch) sehr klein. Man erkennt aus diesen Abbildungen, daß sowohl eine Variation von E_a/R (bei konstantem k_o), als auch die Veränderung von k_o bei konstantem E_a/R das Spektrum erheblich verfälscht. Damit werden aber auch die Spektren der anderen Temperaturen in ähnlicher Weise unrepräsentativ für die experimentellen Befunde.

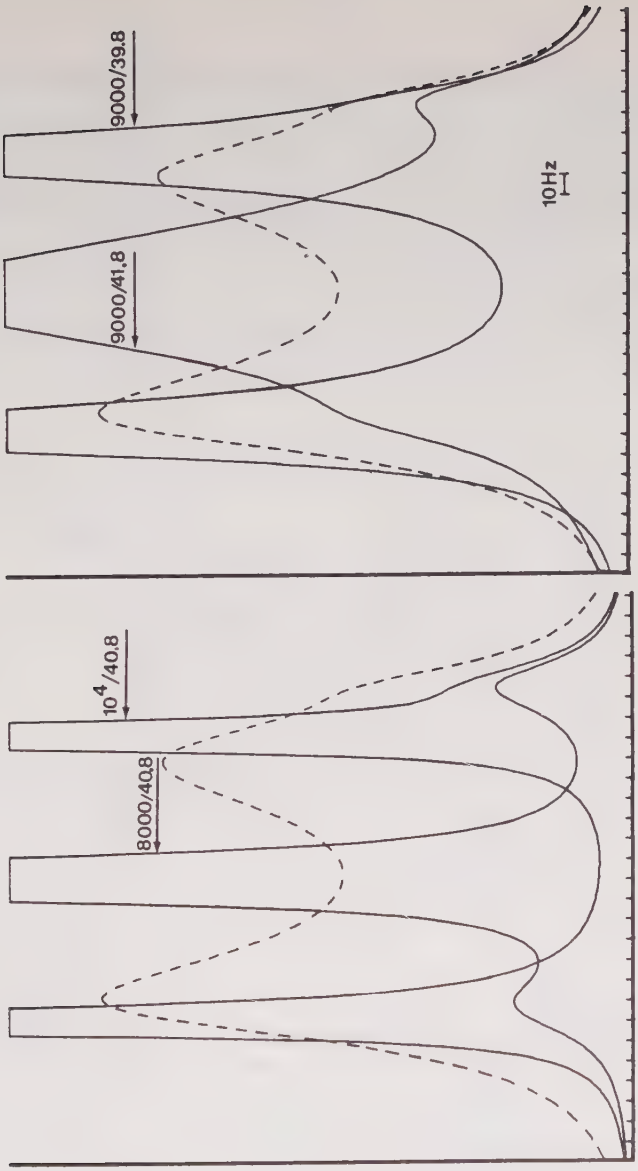


Abb. 33: Variation von E_a/R / k_o im Vergleich zum simulierten Spektrum mit 9000/40,8 (253 K in Abb. 32)

Nun läßt sich jedoch zeigen, daß eine gleichsinnige Änderung dieser beiden Konstanten E_a/R und k_o den Effekt teilweise aufhebt, so daß die Spektren nicht in so auffälliger Weise modifiziert werden. In Abb. 34 wird daher jede dieser Größen um 1o % nach oben bzw. um 1o % nach unten verändert. Auch hier ist deutlich zu sehen, daß die solchermaßen dargestellten Spektren mit 99oo/44,9 und 81oo/36,7 in keiner Weise mit dem experimentellen Spektrum in Abb.32 übereinstimmen.

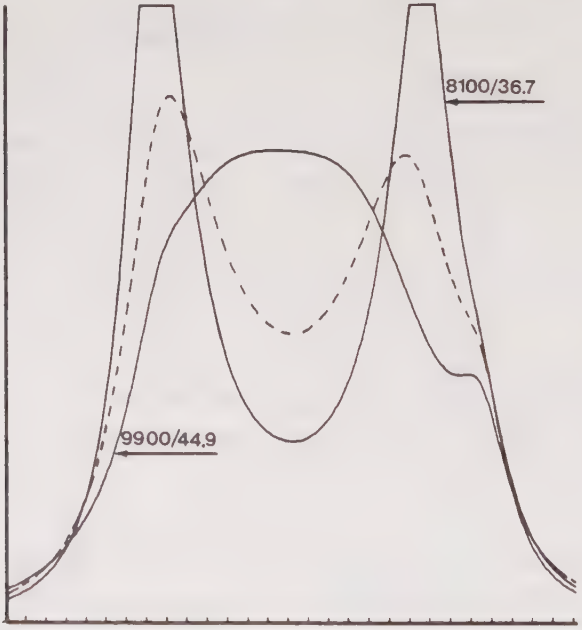


Abb. 34: Gleichzeitige Änderung der Konstanten E_a/R und k_o; vergl. Abb. 33

4.4 Energieschema zum vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus

Nachdem gezeigt werden konnte, daß auch die $^{31}P\{^{1}H\}$- DNMR - Spektren im Einklang mit den Modellvorstellungen über den Reaktionsmechanismus (Abb. 29) stehen, läßt sich die vorgeschlagene Reaktionsfolge auch in einem Energieschema darstellen. Die molaren Enthalpien werden dabei als temperaturunabhängig betrachtet; der dadurch verursachte Fehler stört in einer schematischen Betrachtung jedoch nicht.

Aus den osmometrischen Daten (Tab. 6) wird für den Komplex $(Et_2PS_2)_2Zn$ (in Toluol) die Reaktionsenthalpie des ersten Teilschritts

$$\Delta H^{o} \simeq \Delta H^{R}_{2xM \rightarrow D_1} \simeq -34 \text{ kJ/mol}$$

entnommen, während die Kernresonanzspektroskopie (vergl. Abschnitt 4.3) für den darauf folgenden Reaktionsschritt

$$\Delta H^{R}_{D_1 \rightarrow D_2} \simeq -15 \text{ kJ/mol}$$

liefert. Unter der Annahme, daß die Aktivierungsenthalpie E_{a_1} auch auf die Dissoziation des Konformeren D_1 anzuwenden ist, wird

$$E_{a_1(2xM \rightarrow D_1)} \simeq 75 \text{ kJ/mol}$$

und entsprechend

$$E_{a_2(D_1 \rightarrow D_2)} \simeq 42 \text{ kJ/mol} .$$

Der Übergang von D_2 nach D_3 kann nur geschätzt werden; setzt man

$$\Delta H^{R}_{(D_2 \rightarrow D_3)} \lesssim 10 \text{ kJ/mol}$$

und $$E_{a(D_2 \rightarrow D_3)} \lesssim 20 \text{ kJ/mol},$$

ergibt sich das in Abb. 35 dargestellte Energieschema:

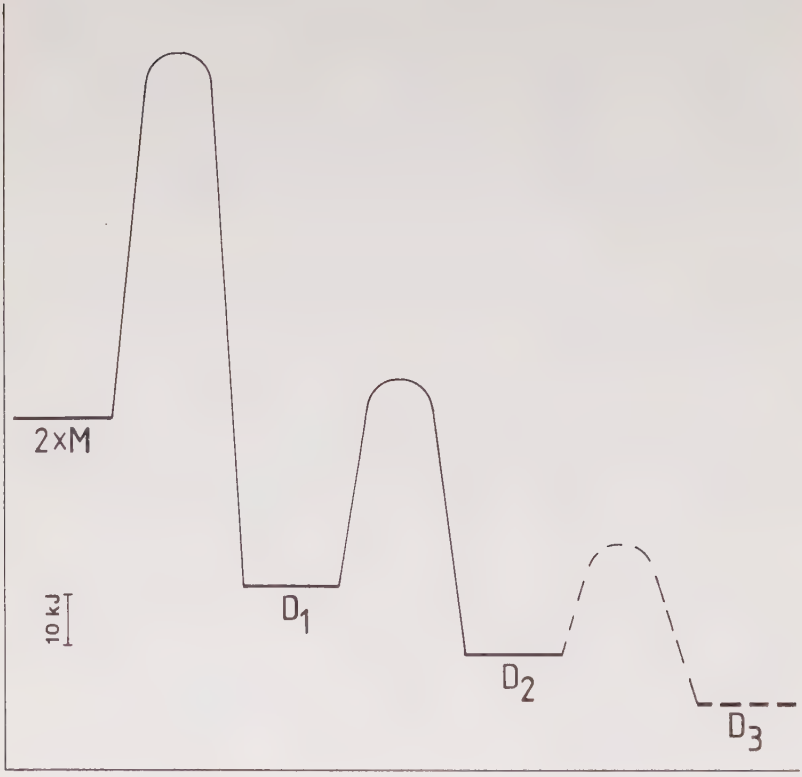


Abb. 35: Prinzipielles Energieschema für die Reaktionsfolge in Abb. 29, bezogen auf einen Formelumsatz

5. Die „dynamische" Dampfdruckosmometrie

Basierend auf einer Beobachtung von REED [48] konstruierte HILL [49] im Jahre 1930 ein erstes Dampfdruckosmometer, das wenig später durch BALDES [50,51] verbessert wurde. Diese Geräte arbeiteten mit Thermoelementen. Die Empfindlichkeit der Methode konnte dann 1950 von BRADY, HUFF und McBAIN [52] durch Verwendung von Thermistoren auf das heute bekannte Maß gesteigert werden. Sie ersetzten außerdem das bis dato verwendete Spiegelgalvanometer durch eine weniger störanfällige und zugleich empfindlichere Wechselstrombrücke.

Obgleich eine Vielzahl unterschiedlicher Meßzellen beschrieben wurde [53-56], konnte sich kommerziell nur die Weiterentwicklung des BRADY-HUFF-McBAIN-Gerätes durchsetzen. Auch das in dieser Arbeit verwendete Gerät *) weist alle prinzipiellen Eigenschaften dieses Typs auf:

Zwei in kleine Glasperlen eingeschmolzene Thermistoren hängen an ihren Anschlußdrähten in der Meßzelle, einem oben verschlossenen Becherglas von etwa 100 ml Fassungsvermögen, das sich in einem thermostatisierten Metallblock befindet. Es wird mit einem Vorrat an Lösungsmittel beschickt und mit sogenannten Papierdochten versehen, so daß sich in der Zelle nach einiger Zeit ein Sättigungsdampfdruck einstellt.

Durch kleine Kolbenpipetten („Spritzen") können dann von oben Tropfen des Solvens bzw. der zu untersuchenden Lösung auf die Thermistoren aufgebracht werden.

---

*) Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer, Berlin

Nun weisen ideale Lösungen (nichtflüchtiger) Substanzen eine Dampfdruckerniedrigung auf, die der Anzahl gelöster Teilchen proportional ist (RAOULTsches Gesetz). Zwischen zwei gleichtemperierten Lösungen mit unterschiedlichem Dampfdruck findet daher solange ein Lösungsmittelaustausch über die Gasphase statt, bis beide die gleiche molare Konzentration und damit den gleichen Dampfdruck aufweisen. (Osmose; isotherme Destillation)

Unterbindet man jedoch, wie im Dampfdruckosmometer, einen schnellen Wärmeaustausch, wird am Lösungstropfen Solvens kondensieren und ihn damit erwärmen. Im Idealfall setzt sich dieser Vorgang fort, bis sich die Temperatur des Lösungstropfens soweit erhöht hat, daß sein Dampfdruck gleich dem des Lösungsmittels ist:

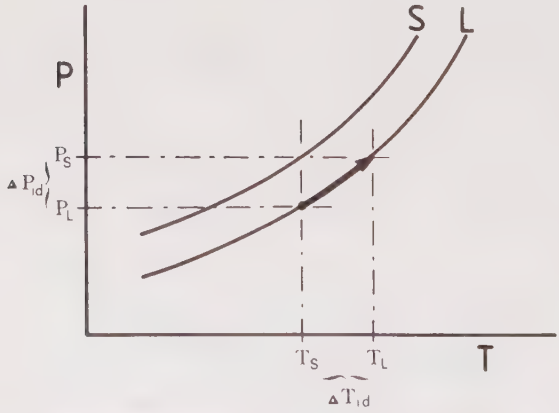


Abb. 36: Wirkungsschema eines (idealen) Dampfdruckosmometers: Der mit T_S aufgebrachte Tropfen der Lösung L wird durch die Kondensationswärme auf T_L erwärmt und erhöht dadurch seinen Dampfdruck von P_L auf P_S.

Die für streng adiabatische Bedingungen geltende (ideale) Temperaturdifferenz ΔT_{id} zwischen Lösungs- und Solvenstropfen ergibt sich aus dem RAOULTschen Gesetz und der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung:
Für diese sehr kleine Temperaturdifferenz kann man dp und dt gleich Δp bzw. ΔT setzen und erhält

$$\Delta T_{id} = \frac{R \cdot T^2}{\Delta H^V} \cdot x_i \cdot \qquad \text{Glg. 67}$$

T = Temperatur der Meßzelle
R = Gaskonstante
ΔH^V = molare Verdampfungsenthalpie bei der Temperatur T
x_i = Molenbruch der gelösten Komponente

ΔT_{id} wird nun aber im Dampfdruckosmometer nicht erreicht; es stellt sich vielmehr ein stationäres Gleichgewicht mit der effektiven Temperaturdifferenz ΔT ein, da der erwärmte Tropfen sowohl an den Dampfraum als auch über die Anschlußdrähte der Thermistoren Wärme abgibt. Im Gleichgewicht ist die pro Zeiteinheit durch Kondensation freigesetzte gleich der abgeleiteten Wärmemenge. Eine Reihe von Autoren [51,52,57-59] hat mittels Modellbetrachtungen (nahezu gleiche) Ansätze zur Berechnung dieses Gleichgewichtszustands und der idealen Temperaturdifferenz vorgestellt. VAN DAM [60] ergänzte die bis dato abgeleiteten Beziehungen um den Term $\frac{P - p_o}{P}$, wobei P den Luftdruck und p_o den Dampfdruck des Lösungsmittels bei der Meßtemperatur angibt.

Keine der Berechnungen kommt jedoch ohne vereinfachende Annahmen aus und es ist nicht möglich, ΔT mit hinreichender Genauigkeit a priori aus dem Molenbruch zu berechnen. Dies wird verständlich, wenn man die wichtigsten Einflußgrößen gegenüberstellt, die das stationäre Gleichgewicht beeinflussen:

Die durch Kondensation dem Tropfen zugeführte Wärmemenge hängt ab von

- der Dampfdruckdifferenz, also der Aktivität der Lösung;
- der Masse und Oberfläche des Tropfens;
- dem Lösungsmitteltransport durch den Dampfraum und damit
- vom Betrag des Solvens-Dampfdrucks, sowie
- der geometrischen Anordnung in der Meßzelle; weiterhin von
- der Konvektion im Dampfraum, und natürlich
- der Zeit.

Die Ableitung der Wärme kann

- als Wärmeleitung über die Anschlußdrähte oder
- den Dampfraum erfolgen. (Dabei geht die Wärmeleitfähigkeit beider Thermistor-Systeme und diejenige der Lösung ein.) Oder sie geht
- als Wärmestrahlung (wohl vernachlässigbar) bzw.
- als Konvektionswärme verloren. Alle diese Punkte enthalten implizit:
- die Zeit.

Über diese Parameter hinaus, hängt die Meßgenauigkeit noch von folgenden Faktoren ab:

- Genauigkeit der Thermostatisierung und „Durchgriff" auf die Dampfphase. (Die Temperaturmessung für die Heizung erfolgt außerhalb der Meßzelle!)
- Linearität der Verstärkung und Anzeige- wie Ablesefehler
- Nullpunktdrift des Verstärkers
- Erwärmung der Thermistoren durch den Meßstrom
- Parasitäre Thermospannungen an den Lötstellen
- Unterschiedliche Widerstandskoeffizienten der beiden Thermistoren
- „Spüleffekte": Beim Aufbringen einer neuen Lösung muß der alte Tropfen restlos entfernt werden. Bei diesem Spülvorgang wird sowohl das Temperaturgleichgewicht kurzfristig gestört, als auch die Konzentration im Lösungsmittel-Vorrat verändert.

Die allgemeine Konzeption des Gerätes ist nun nicht darauf abgestellt, Molmassen als Funktion der Temperatur zu messen, sondern basiert auf der Überlegung, daß es nur auf die Ermittlung der Temperaturdifferenz ankomme, und daß störende Einflüsse auf beide Thermistoren in gleicher Weise einwirken. Der Aufbau des Gerätes sieht deshalb auch nicht vor, die effektive Meß-Temperatur im Dampfraum zu bestimmen; diese wird vielmehr im thermostatisierten Metallblock ermittelt, der die Meßzelle umgibt.

Die überwiegende Zahl der oben genannten Einflußgrößen läßt sich durch geeignete Arbeitsweise konstant halten und somit bei Anwendung einer Eichkurve eliminieren. Das gilt auch für die Tropfengröße, über deren Einfluß beispielsweise durchaus

entgegengesetzte Meinungen publiziert worden sind; Pro: loc. cit. [56,58,61,63,65]; Contra: loc. cit. [50,52,53,57,62]

Nicht zu umgehen ist aber der „Spüleffekt". Er äußert sich darin, daß man z.B. für eine Lösung bekannter Molalität zunächst einen - verglichen mit den folgenden Messungen - zu hohen oder zu niedrigen Wert findet, je nachdem, ob zuvor eine konzentriertere oder verdünntere Lösung vermessen wurde. Die dann im weiteren erhaltenen Meßergebnisse stimmen hingegen hervorragend ($< 1\%$) überein.

Unsere Erfahrungen beim Umgang mit dem hier verwendeten Dampfdruckosmometer zeigt nun jedoch folgende „Ungereimtheit": Mißt man nämlich die gleiche Probe einige Tage später erneut, werden wiederum (vom ersten Wert abgesehen) gut übereinstimmende Ergebnisse erzielt, die sich aber oft sehr deutlich von den früheren unterscheiden. WILSON, BINI und HOFSTADER [64] berichten denn auch über ein Verfahren, bei dem sie nur eine Probe gegen mehrere Standards messen, weil sie dadurch genauere Werte erhalten. Diese Arbeitsweise ist für Reihenuntersuchungen allerdings zu zeitraubend. Es stellte sich für unsere Thematik daher die Frage, wodurch die geringe Langzeit-Reproduzierbarkeit hervorgerufen wird und wie sie verbessert werden kann.

Dazu wurde die Einstellung des stationären Gleichgewichts mit einem Kompensations-Linienschreiber verfolgt und systematisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen, die im Routinebetrieb nicht einzuhalten sind, ein konstanter Meßwert einstellt.

Im allgemeinen bewegt sich die Drift zwischen den in Abb. 37 skizzierten Extremen:

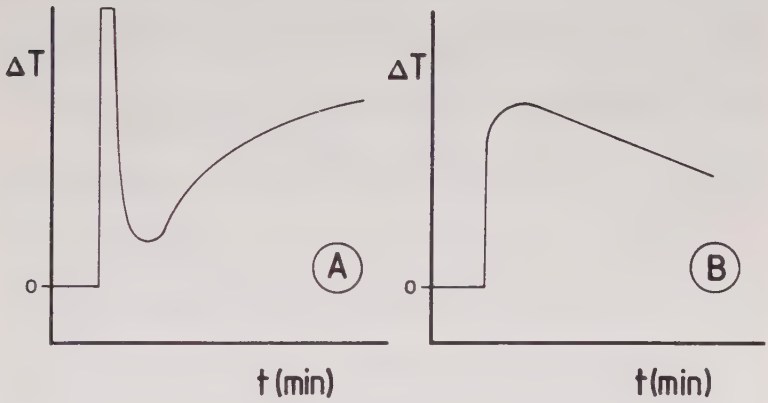


Abb. 37: Grundsätzlicher Verlauf der Meßwerteinstellung am Dampfdruckosmometer:
A: Verdünnte Lösung, $c_{(Vorrat)} > c_{(Lösung)}$
B: Konzentrierte Lösung, $c_{(Vorrat)} < c_{(Lösung)}$

MEEKS und GOLDFARB [63] berichten über eine Meßwertdrift zu kleineren Werten hin und führen diesen Effekt auf die Verdünnung des Meßtropfens während der Kondensation zurück. Tatsächlich steigt die (negative) Drift mit zunehmender Konzentration. Wir greifen daher den Vorschlag dieser Autoren auf, die nahezu linear abfallende Kurve auf den Zeitpunkt des Auftropfens zu extrapolieren und den Meßwert auf diese Weise zu ermitteln. Nun läßt sich jedoch durch ein einfaches Experiment zeigen, daß sich die Drift bei gegebener Konzentration vermindern und sogar ausschalten läßt, wenn im Lösungsmittelvorrat ebenfalls eine merklich konzentrierte Lösung vorliegt.

Unter diesen Bedingungen zeigen verdünnte Lösungen die in Abb. 37 gezeigte ansteigende (positive) Drift. Auf welche Weise die Konzentration im „Lösungsmittel"-Vorrat, die ja bereits nach wenigen Messungen (- vor allem - durch das Spülen!) einen bestimmten Wert erreicht, die Drift beeinflußt, kann durch ein einfaches Experiment gezeigt werden:

- Bringt man eine konzentrierte Lösung als „Vorrat" ein und tropft auf den Meßthermistor eine noch konzentriertere Lösung, auf den Vergleichsthermistor jedoch reines Solvens, ist nach etwa einer Stunde der Solvenstropfen verdampft, während sich das Volumen des Meßtropfens erheblich vergrößert hat. (Eine Trennwand zwischen beiden Temperaturfühlern brachte einen gleichgroßen Effekt, so daß der direkte Austausch von Lösungsmittel zwischen den Thermistoren nur eine untergeordnete Rolle spielen kann.) Mit diesem Vorgang geht eine Drift zu kleineren Meßwerten einher.

Nun könnte man annehmen, daß die - wegen des geringeren Dampfdrucks in der Meßzelle: kleinere - Kondensationsrate am Meßthermistor durch die den Meßwert steigernde Verdampfung am Vergleichsthermistor kompensiert würde, doch ist dies offenbar nicht der Fall. Vermutlich liegt der Grund dafür in der Tatsache, daß die kondensierte Flüssigkeitsmenge erst durch den Dampfraum transportiert werden muß, während die Verdampfung des Lösungsmittel-Tropfens ungehindert erfolgen kann. Hinzu kommen stets vorhandene, wenngleich geringe Unterschiede im Temperaturverhalten der beiden Meßfühler, so daß festzustellen

ist:

- Konzentrierte Lösungen (> o,o5 molal) erzeugen eine Drift zu kleineren Meßwerten. Über dieses bereits bekannte Phänomen [63] hinaus, zeigten unsere Untersuchungen, daß ihr Betrag durch die Konzentration des „Lösungsmittel"-Vorrats in der Meßzelle beeinflußt wird, und daß
- verdünnte Lösungen eine positive Drift zeigen, wenn ihre Konzentration gleich oder kleiner ist als diejenige im „Solvens"-Vorrat. Auch diese Drift läßt sich korrigieren, wenn man auf den Zeitpunkt des Auftropfens extrapoliert.

Die „dynamische" Dampfdruckosmometrie erfordert eine vergleichsweise hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit, auch über längere Zeiträume hinweg: Einerseits aus rein zeitlichen Gründen, denn die genaue Einstellung des Temperaturgleichgewichts in der Meßzelle erfordert einige Stunden. (Bei einer einfachen Molmassenbestimmung ist die genaue Meßtemperatur nicht bedeutsam, weil nur die Temperaturdifferenz zwischen den Thermistoren gemessen wird.) Andererseits erfordert die hohe rechnerische Fehlerfortpflanzung bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten, und damit auch der weiteren thermodynamischen Daten, einen minimalen Fehler bei der Messung der Assoziationsgrade. (Vergl. Abschnitt 3.1.3)

Die Meßwertdrift entsteht nach den vorstehenden Ausführungen dadurch, daß die Meßzelle des Dampfdruckosmometers ein ternäres System darstellt. Da der Einfluß der Konzentration des Lösungsmittelvorrats nicht zu umgehen ist, wurde er (wenig-

stens) dadurch konstant gehalten, daß die Vorratsflüssigkeit sooft wie möglich gewechselt wurde, vor allem immer dann, wenn konzentrierte Lösungen vermessen worden waren. Zudem wurde eine möglichst große, aber stets gleichbleibende Flüssigkeitsmenge eingefüllt.

Ganz entschieden abgelehnt werden muß die Empfehlung des Herstellers und der Autoren loc. cit. [62], den Meßwert nach einem ganz bestimmten Zeitraum abzulesen. Wie man aus Abb. 37 erkennt, mißt man insbesondere bei konzentrierten Lösungen dadurch zu niedrige Werte. Da die Drift zudem nicht nur durch die Konzentration, sondern auch durch die Art des Lösungsmittels sowie die Meßtemperatur und die Eigenheizung der Thermistoren beeinflußt wird, ist nicht zu erwarten, mit der Methode des festen Ablese-Zeitpunktes reproduzierbare Werte messen zu können.

MORRIS [65] untersuchte ebenfalls die Meßwertdrift und empfahl, das Ablesen erst nach Einstellung des stationären Gleichgewichts vorzunehmen. Diese Methode ist aber naturgemäß nur dann anwendbar, wenn sich überhaupt ein konstanter Meßwert einstellt, was, wie gezeigt wurde, für konzentrierte Lösungen häufig nicht gilt.

Abschließend sei noch bemerkt, daß kein Einfluß der Lösungsmittel-Reinheit auf die Meßergebnisse festgestellt werden konnte. Dennoch wurden Benzol und Toluol stets absolutiert und $CHCl_3$ in UVASOL-Qualität verwendet. Eine Verdreifachung des Stabilisators Ethanol in diesem Lösungsmittel ergab eben-

falls keine merkliche Veränderung der Meßwerte.

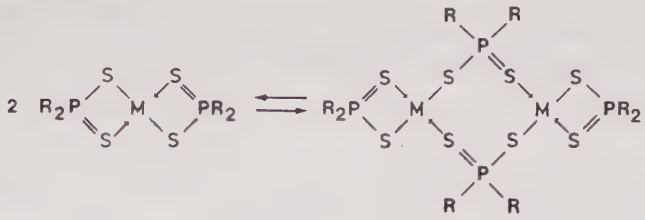
Als Eichsubstanz wurde Stearinsäuremethylester verwendet. Die Eichkurven für diese Substanz waren stets gerade und schnitten den Nullpunkt. Das gerne verwendete Benzil wies hingegen bei hohen Konzentrationen eine, wenngleich geringfügige, Abweichung von der Geraden auf, stimmte jedoch bis zu Konzentrationen < o,1 mol/1ooo g mit den Werten des Stearinsäuremethylesters überein.

Mit den genannten Verfahrenstechniken beim Ablesen des Meßwertes und der Behandlung des Lösungsmittel-Vorrats in der Meßzelle konnten sämtliche Meßergebnisse auch nach Monaten innerhalb einer Fehlergrenze von 1 % reproduziert werden. Diese Fehlerrate ist vermutlich noch deutlich zu verringern, wenn auch eine direkte Messung und damit rechnerische Berücksichtigung der effektiven Meßtemperatur im Dampfraum möglich ist. Dies erfordert jedoch umfangreiche Konstruktionsänderungen am Gerät, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen würden.

Die Darstellung der untersuchten Komplexe erfolgte durch Umsetzung der Na-dithiophosphinate [2] gemäß loc. cit. [6]. Ihre Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Umkristallisieren aus i-Butanol. Die Schmelzpunkte entsprachen jeweils den Literangaben [6].

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde durch konzentrations- und temperaturabhängige Dampfdruckosmometrie nachgewiesen, daß die Dithiophosphinato-Komplexe $(R_2PS_2)_2M$ (M = Zn, Cd; R = Et, n-Pr) in Lösung einem Assoziationsgleichgewicht folgender Art unterliegen:



Zu diesem Zweck mußte die Methode der Dampfdruckosmometrie hinsichtlich ihrer Fehlerquellen und Genauigkeit überprüft werden. Vor allen Dingen war es erforderlich, eine geeignete Korrektur für die verfahrenstechnisch bedingte Drift der bei diesem Verfahren erhaltenen Meßwerte auszuarbeiten, um eine gute Reproduzierbarkeit auch bei lang dauernden Meßserien zu gewährleisten. Es gelang schließlich, die Assoziationsgrade bzw. Molmassen der gelösten Komplexe mit Standardabweichungen $\lesssim 1$ % zu ermitteln. Dadurch wurde eine Berechnung der thermodynamischen Daten aus diesen Meßwerten mit zufriedenstellender Genauigkeit (mittlerer Fehler $\lesssim 5$ %) möglich.

Als Modellsubstanzen erwiesen sich vor allem die Komplexe $(R_2PS_2)_2Zn$ (R = Et, n-Pr) als hervorragend geeignet, da bei ihnen mittlere Assoziationskonstanten und eine gute Löslichkeit zusammenfallen. Für diese Verbindungen und den Komplex $(Et_2PS_2)_2Cd$ konnte durch mathematische Analyse der Assozia-

tionskurven $N = f(c_o, T)$ mittels des in dieser Arbeit beschriebenen Rechenprogramms AIOLOS nachgewiesen werden, daß sie in organischen Lösungsmitteln ausschließlich als Mono- oder Dimere vorliegen, also keine höheren Assoziate bilden, und daß der Aktivitätskoeffizient ihrer Lösungen im untersuchten Konzentrationsbereich gleich eins ist.

Die für das $(Et_2PS_2)_2Zn$ auf diese Weise ermittelten Daten sind für verschiedene Lösungsmittel nachstehend tabellarisch wiedergegeben:

	Benzol	Toluol	$CHCl_3$
ΔG^o (kJ/mol)	-8,5	-9,2	-7,7
ΔH^o (kJ/mol)	-3o,o	-33,4	-36,1
ΔS^o (J/(mol•K)	-72	-81	-95

Aus diesen Werten und den Ergebnissen von Röntgen-Strukturanalysen geht hervor, daß die Assoziationsreaktion zur Verminderung der Ringspannung durch Ausbildung von Brückenliganden an Stelle der viergliedrigen, spannungsreichen Chelatringe erfolgt, die Dissoziation, also die Gegenreaktion, jedoch entropiegetrieben ist. Die Terme ΔH^R und $T\Delta S^R$ weisen im Temperaturbereich: $273\ K \lesssim T \lesssim 373\ K$ etwa den gleichen negativen Wert auf, so daß sich das beobachtete Gleichgewicht einstellen kann.

Die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren von Lösungen der bereits genannten Modellsubstanzen zeigen eine bemerkenswerte Linienaufspaltung bei tieferer Temperatur. Es wird versucht, die beobachteten

Signale ^{31}P-Spezies in konformeren Molekülen des Dimeren zuzuordnen, die in einem Synchronmechanismus der Assoziation auftreten. Die Annahme eines solchen Reaktionsmechanismus steht im Einklang mit Modellvorstellungen, die auf Grund von Röntgenstrukturdaten gewonnen wurden, und konnte durch Spektrensimulation erhärtet werden.

Strukturdaten wurden weiterhin herangezogen, um die unterschiedlichen Spannungsverhältnisse in den Monomeren und Dimeren deutlich zu machen und gleichzeitig den Befund zu erklären, daß Chelat-Vierringe offensichtlich nur in den Dithiophosphinato-Komplexen auftreten, während in den Monothio- $(R_2PSO)_2M$ und Phosphinato-Komplexen $(R_2PO_2)_2M$ eine Polymerisation über Ligandenbrücken erfolgt.

7. Literaturverzeichnis

(1) W.KUCHEN u. H.HERTEL, Angew.Chem. 81, 127 (1969)

(2) W.KUCHEN, K.STROLENBERG u. J.METTEN, Chem. Ber. 96, 1733 (1963)

(3) W.KUCHEN u. H.STEINBERGER, Z.anorg.allg.Chem. 413, 266 (1975)

(4) B.HÖHN, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1975

(5) J.MATHOW, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1980

(6) W.KUCHEN, J.METTEN u. A.JUDAT, Chem. Ber. 97, 2306 (1964)

(7) M.CALLIGARIS, G.NARDIN u. A.RIPAMONTI, Chem. Comm. 1968, 1014

(8) M.CALLIGARIS, G.NARDIN u. A.RIPAMONTI, J.Chem.Soc. 1970, 714

(9) W.KUCHEN u. H.HERTEL, Chem. Ber. 101, 1991 (1968)

(10) S.BRÜCKNER, M.CALLIGARIS, G.NARDIN u. L.RANDACCIO, Chem.Comm. 1969, 474

(11) M.CALLIGARIS, A.CIANA, S.MERIANI, G.NARDIN, L.RANDACCIO u. A.RIPAMONTI, J.Chem.Soc.(A), 1970, 3386

(12) F.GIORDANO, L.RANDACCIO u. A.RIPAMONTI, Chem.Comm. 1967, 19

(13) F.GIORDANO, L.RANDACCIO u. A.RIPAMONTI, Chem.Comm. 1967, 1239

(14) V.GIANCOTTI, F.GIORDANO, L.RANDACCIO u. A.RIPAMONTI J.Chem.Soc. (A) 1968, 757

(15) F.GIORDANO, L.RANDACCIO u. A.RIPAMONTI, Acta Cryst. B25, 1057 (1969)

(16) V.GIANCOTTI u. A.RIPAMONTI, J.Chem.Soc. (A) 1969, 706

(17) I.J.HEILWEIL, Symposium on Colloid and Surface Chemistry, Am.Chem.Soc., Division of Petroleum Chemistry, Atlantic City 1965, Preprints 10, D19 (1965)

(18) T.ITO, T.IGARASHI u. H.HAGIHARA,
Acta Cryst. B 25, 2303 (1969)

(19) D.R.DAKTERNIEKS u. D.P.GRADDON,
Aust.J.Chem. 24, 2077 (1971)

(20) C.L.OGG, J.Ass.Agric.Chem. 41, 294 (1958)

(21) E.N.LASSETTRE, J.Am.Chem.Soc. 59, 1383 (1937)

(22) H.DUNKEN, Z.physik.Chem.(B) 45, 201 (1940)
K.L.WOLF, H.DUNKEN u. K.MERKEL, ibid. 46, 287 (1940)

(23) J.BJERRUM, Kem. Maanedsblad 24, 21 (1943)

(24) S.FRONAEUS, Dissertation Lund 1948

(25) M.CALLIGARIS, A.CIANA u. A.RIPAMONTI,
Ric.Sci. 36, 1358 (1966)

(26) H.KEMPTER u. R.MECKE, Z.physik.Chem.(B) 46, 229 (1940)

(27) F.BONATI u. G.MINGHETTI, Inorg.Chim.Acta 3, 161 (1969)

(28) A.MÜLLER, V.V.KRISHNA RAO u. P.CHRISTOPHLIEMK,
J.inorg.nucl.Chem. 34, 345 (1972)

(29) U.HOFFMANN u. H.HOFMANN: „Einführung in die Optimierung",
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1970

(30) J.A.NELDER u. R.MEAD, Computer J. 7, 308 (1965)

(31) LANDOLT-BÖRNSTEIN: „Zahlenwerte und Funktionen", Bd. II/1,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1971

(32) S.L.LAWTON, Inorg.Chem. 10, 328 (1971)

(33) S.L.LAWTON u. G.T.KOKOTAILO, Inorg.Chem. 8, 2410 (1969)

(34) B.BAULE: „Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs", Bd. II, S.Hirzel Verlag Leipzig, 1966

(35) J.T.CUNDALL, J.Chem.Soc. 1891, 1076

(36) W.OSTWALD, J.Chem.Soc. 1892, 242

(37) J.T.CUNDALL, J.Chem.Soc. 1895, 794

(38) H.GÜNTHER: „NMR-Spektroskopie", G.Thieme Verlag,
Stuttgart 1973

(39) H.WUNDERLICH, unveröffentlicht

(4o) C.K.JOHNSON, ORTEP II, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, 1976

(41) M.L.HUGGINS, Chem.Rev. 1o, 427 (1932)

V.SCHOMAKER u. D.P.STEVENSON, J.Am.Chem.Soc.63, 37(1941

L.PAULING: „Die Natur der chemischen Bindung", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1973

(42) B.E.WARREN u. J.T.BURWELL, J.Chem.Phys. 3, 6 (1935)

(43) T.ITO, Acta Cryst. B 28, 1o34 (1972)

(44) H.WUNDERLICH, Acta Cryst. B 36, 717 (198o)

(45) A.MAMSCH, Diplomarbeit Universität Düsseldorf, 1977

W.KUCHEN, A.MAMSCH, D.MOOTZ u. M.STEFFEN, Z.anorg.allg.Chem. (in Vorbereitung)

(46) H.S.GUTOWSKY, D.W.McCALL u. C.P.SLICHTER, J.Chem.Phys. 21, 279 (1953)

(47) H.S.GUTOWSKY u. C.H.HOLM, J.Chem.Phys. 25, 1228 (1956)

(48) A.W.REED, Chem.News 1o7, 64 (1913)

(49) A.V.HILL, Proc.Roy.Soc.London (A), 127, 9 (193o)

(5o) E.J.BALDES, J.Sci.Instrum. 11, 223 (1934)

(51) E.J.BALDES, Biodynamica 46, 1 (1939)

(52) A.P.BRADY, H.HUFF u. J.W.McBAIN, J.Phys.(&Colloid)Chem. 55, 3o4 (1951)

(53) G.B.TAYLOR u. M.B.HALL, Anal. Chem. 23, 947 (1951)

(54) R.H.MÜLLER u. H.J.STOLTEN, Anal.Chem. 25, 11o3 (1953)

(55) W.I.HIGUCHI, M.A.SCHWARTZ, E.G.RIPPIE u. T.HIGUCHI, J.Phys.Chem. 63, 996 (1959)

(56) W.SIMON, J.T.CLERC u. R.E.DOHNER, Microchem.J. 1o, 495 (1966)

(57) B.R.Y. IYENGAR, J.Sci.Industr.Res. 13 B, 73 (1954)

(58) W.SIMON u. C.TOMLINSON, Chimia 14, 3o1 (196o)

C.TOMLINSON, C.CHYLEWSKY u. W.SIMON, Tetrahedron 19, 949 (1963)

C.CHYLEWSKY u. W.SIMON, Helv.Chim.Acta 47, 515 (1964)

(59) K.KAMIDE, K.SUGAMIYA u. C.NAKAYAMA, Makromolekulare Chem. 133, 1o1 (197o)

(6o) J.VAN DAM, Rec.Trav.Chim. 83, 129 (1964)

(61) R.R.ROEPKE, J.Phys.Chem. 46, 359 (1942)

(62) A.ADICOFF u. W.J.MURBACH, Anal.Chem. 39, 3o2 (1967)

(63) A.C.MEEKS u. I.J.GOLDFARB, Anal.Chem. 39, 9o8 (1967)

(64) A.WILSON, L.BINI u. R.HOFSTADER, Anal.Chem.33, 135 (1961)

(65) C.E.M.MORRIS, J.Appl.Polym.Sci. 21, 435 (1977)

```
4 INIT
5 RUN 170
100 REM              *     *   ***   *       ***   *****
110 REM             * *    *  *   *  *     *   *  *
120 REM            *   *   * *   *  * *   *     * *****
130 REM           *******  *  *   *  *  *  *   *  *
140 REM          *       * *   ***   *****  ***   *****
150 REM
160 REM
170 REM: C: MAMSCH, 10/80
180 DIM D(20),F(3),G(8),H(3),K(3),L(7),N(20),U(20),T(12),X(8),Y(8)
190 D=0
200 N=0
210 U=0
220 PRINT "EINGABE: NAME DES KOMPLEXES    ";
230 INPUT A$
240 PRINT "EINGABE: NAME D. LOES.-MITTELS ";
250 INPUT B$
260 PRINT "EINGABE: TEMPERATUR            ";
270 INPUT C1
280 PRINT "EINGABE: ANZAHL MESSWERTE      ";
290 INPUT S5
300 FOR I=1 TO S5
310 PRINT USING 320:"EINGABE: Co,N FUER PROBE:",I;
320 IMAGE 26A,2D
330 INPUT D(I),N(I)
340 NEXT I
350 M3=0
360 A5=1.0E-5
370 L1=INT((59-LEN(A$)-LEN(B$)-12)/2)+11
380 PRINT USING 390:A$,B$,C1
390 IMAGE15X,FA," IN ",FA,3D.1D," GRD.","JJ"
400 FOR I=1 TO S5
410 PRINT USING 430:U(I),D(I),N(I)
420 NEXT I
430 IMAGE 20X,3D,2(8D.5D)
440 SET DEGREES
450 PRINT @37,26:1
460 GOSUB 2490
470 PRINT @51: USING 480:"FA","K12","K13","FEHLER","IND"
480 IMAGE10X,2A,20X,7A,4X,12A,7A,4X,3A,"J"
490 Z5=0
500 A9=1
510 B9=2
520 G9=0.5
530 X(1)=19
540 X(2)=20.5
550 X(3)=20
560 Y(1)=1
570 Y(2)=1.1
580 Y(3)=0.9
590 FOR Z=1 TO 3
600 GOSUB 1640
610 PRINT @51: USING 1010:Z,"   STARTPUNKT:",X(Z),Y(Z),G(Z)
620 NEXT Z
630 K=0
640 IF Z5<=3 THEN 660
650 GOSUB 2010
660 F9=-1.0E+99
670 FOR I=1 TO 3
680 IF F9=>G(I) THEN 710
690 F9=G(1)
700 L(3)=I
710 NEXT I
720 F9=1.0E+99
730 FOR I=1 TO 3
740 IF F9<=G(I) THEN 770
750 F9=G(I)
760 L(1)=I
770 NEXT I
780 IF L(3)=1 THEN 830
790 IF L(3)=2 THEN 850
800 IF L(1)=1 THEN 890
810 L(2)=1
820 GO TO 920
830 IF L(1)=2 THEN 910
840 GO TO 890
850 IF L(1)=3 THEN 870
860 GO TO 910
870 L(2)=1
880 GO TO 920
890 L(2)=2
900 GO TO 920
910 L(2)=3
920 PRINT @51: USING 1020:"BESTER WERT:  ",X(L(1)),Y(L(1)),G(L(1)),L(1)
```

```
930 FOR I=2 TO 3
940 PRINT @51: USING 1030:I,".BESTER WERT:",X(L(I)),Y(L(I)),G(L(I)),L(I)
950 NEXT I
960 X(7)=(X(L(2))+X(L(1)))/2
970 Y(7)=(Y(L(2))+Y(L(1)))/2
980 Z=7
990 GOSUB 1640
1000 PRINT @51: USING 1010:Z5,"SCHWERPUNKT:",X(7),Y(7),G(7)
1010 IMAGE12D,1X,14A,5D.5D,5D.5D,1X,8E
1020 IMAGE"J",13X,15A,4D.5D,5D.5D,1X,8E,1X,1D
1030 IMAGE11X,3D,14A,4D.5D,5D.5D,1X,8E,1X,1D
1040 X(4)=A9*(X(7)-X(L(3)))+X(7)
1050 IF X(4)>0 THEN 1070
1060 X(4)=1.0E-4*Z5
1070 Y(4)=A9*(Y(7)-Y(L(3)))+Y(7)
1080 IF Y(4)>0 THEN 1100
1090 Y(4)=2.0E-4*Z5
1100 Z=4
1110 GOSUB 1640
1120 PRINT @51: USING 1010:Z5,"SPIEGELPUNKT:",X(4),Y(4),G(4)
1130 IF G(4)<=G(L(1)) THEN 1170
1140 IF G(4)>G(L(2)) THEN 1330
1150 GOSUB 1600
1160 GO TO 630
1170 X(6)=X(7)+B9*(X(4)-X(7))
1180 IF X(6)>0 THEN 1200
1190 X(6)=3.0E-4*Z5
1200 Y(6)=Y(7)+B9*(Y(4)-Y(7))
1210 IF Y(6)>0 THEN 1230
1220 Y(6)=4.0E-4*Z5
1230 Z=6
1240 GOSUB 1640
1250 PRINT @51: USING 1010:Z5,"EXPANDIERT:",X(6),Y(6),G(6)
1260 IF G(6)<G(L(1)) THEN 1290
1270 GOSUB 1600
1280 GO TO 630
1290 X(L(3))=X(6)
1300 Y(L(3))=Y(6)
1310 G(L(3))=G(6)
1320 GO TO 630
1330 IF G(4)>G(L(3)) THEN 1360
1340 GOSUB 1600
1350 GO TO 630
1360 X(5)=X(7)+G9*(X(L(3))-X(7))
1370 IF X(5)>0 THEN 1390
1380 X(5)=5.0E-4*Z5
1390 Y(5)=Y(7)+G9*(Y(L(3))-Y(7))
1400 IF Y(5)>0 THEN 1420
1410 Y(5)=1.0E-4*Z5
1420 Z=5
1430 GOSUB 1640
1440 PRINT @51: USING 1010:Z5,"KOMPRIMIERT:",X(5),Y(5),G(5)
1450 IF G(5)>G(L(3)) THEN 1500
1460 X(L(3))=X(5)
1470 Y(L(3))=Y(5)
1480 G(L(3))=G(5)
1490 GO TO 630
1500 X(L(2))=(X(L(2))+X(L(1)))/2
1510 Y(L(2))=(Y(L(2))+Y(L(1)))/2
1520 Z=L(2)
1530 GOSUB 1640
1540 X(L(3))=(X(L(3))+X(L(1)))/2
1550 Y(L(3))=(Y(L(3))+Y(L(1)))/2
1560 Z=L(3)
1570 GOSUB 1640
1580 PRINT @51:"J                SIMPLEX VERKLEINERT!"
1590 GO TO 630
1600 X(L(3))=X(4)
1610 Y(L(3))=Y(4)
1620 G(L(3))=G(4)
1630 RETURN
1640 Z5=Z5+1
1650 S2=0
1660 FOR J=1 TO S5
1670 GOSUB 1740
1680 S2=S2+(N(J)-E1)^2
1690 NEXT J
1700 G(Z)=SQR(S2/(S5-2))
1710 RETURN
1720 PRINT @51:"GG HIER SINGULARITAET, SQR = 0JJ"
1730 RETURN
1740 Q1=((9*Y(Z)-4*X(Z)^2)/(27*Y(Z)^2))^3/27
1750 Q2=(16*X(Z)^3-54*X(Z)*Y(Z))/(729*Y(Z)^3)
1760 Q3=D(J)/(3*Y(Z))
```

```
1770 Q4=(Q2-Q3)^2/4+Q1
1780 IF Q4<0 THEN 1870
1790 Q5=(Q3-Q2)/2+SQR(Q4)
1800 IF Q5=0 THEN 1720
1810 Q6=(Q3-Q2)/2-SQR(Q4)
1820 IF Q6=0 THEN 1720
1830 Q7=SGN(Q5)*EXP(LOG(ABS(Q5))/3)
1840 Q8=SGN(Q6)*EXP(LOG(ABS(Q6))/3)
1850 R1=Q7+Q8-2*X(Z)/(9*Y(Z))
1860 GO TO 2540
1870 V1=SQR(-Q1)
1880 V2=(Q3-Q2)/(2*V1)
1890 V3=EXP(LOG(V1)/3)
1900 SET DEGREES
1910 V4=ACS(V2)
1920 R1=2*V3*COS(V4/3)-2*X(Z)/(9*Y(Z))
1930 R2=2*V3*COS(V4/3+120)-2*X(Z)/(9*Y(Z))
1940 R3=2*V3*COS(V4/3+240)-2*X(Z)/(9*Y(Z))
1950 IF R2<0 THEN 1970
1960 GO TO 1980
1970 IF R3<0 THEN 1990
1980 PRINT "HIER WEITERE POSITIVE LOESUNGEN!GG"
1990 E1=D(J)/(R1+X(Z)*R1^2+Y(Z)*R1^3)
2000 RETURN
2010 H1=(X(L(1))+X(L(2))+X(L(3)))/3
2020 H2=0
2030 FOR I=1 TO 3
2040 H2=H2+(X(L(I))-H1)^2
2050 NEXT I
2060 H3=SQR(H2/3)/H1
2070 IF H3=>A5 THEN 2090
2080 GO TO 2100
2090 RETURN
2100 Z1=X(L(1))
2110 Z3=Y(L(1))
2120 Z4=G(L(1))
2130 GOSUB 2490
2140 PRINT @51: USING 2150:"GEFUNDENES OPTIMUM:","K12 =",Z1
2150 IMAGE 10X,19A,5X,5A,4D.2D
2160 PRINT @51: USING 2180:"K23 =",Z3/Z1
2170 PRINT @51: USING 2180:"K13 =",Z3
2180 IMAGE 34X,5A,4D.2D
2190 PRINT @51: USING 2200:"Co(T)","N sem","N ber","[A3]:[A2]"
2200 IMAGE "JJ",15X,2(15A),13A,15A
2210 Z=1
2220 X(1)=Z1
2230 Y(1)=Z3
2240 FOR J=1 TO S5
2250 GOSUB 1740
2260 R4=R1*Z3/Z1
2270 PRINT @51: USING 2280:D(J),N(J),E1,R4
2280 IMAGE 6X,3(9D.5D),9D.5D
2290 NEXT J
2300 PRINT @51: USING 2310:"KONTROLLE:","K12","K13","FEHLER"
2310 IMAGE "JJ",10X,13A,3X,3A,12X,3A,13X,10A
2320 Z5=0
2330 PRINT @51: USING 2340:"      MITTE:",Z1,Z3,Z4
2340 IMAGE"J",6X,13A,6D.5D,9D.5D,7X,5E,"J"
2350 O1=Z1/Z3
2360 IF O1>90 THEN 2400
2370 IF O1=>1 THEN 2410
2380 O1=1
2390 GO TO 2410
2400 O1=90
2410 FOR Z=1 TO 8
2420 X(Z)=Z1*(1+0.01*COS(45*(Z-1)))
2430 Y(Z)=Z3*(1+0.01*O1*SIN(45*(Z-1)))
2440 GOSUB 1640
2450 PRINT @51: USING 2460:Z,X(Z),Y(Z),G(Z)
2460 IMAGE14X,2D,2(9D.5D),7X,5E
2470 NEXT Z
2480 END
2490 PR1 @51:"JJ          BERECHNUNG DER K12 UND K13 IM GLEICHGEWICHT";
2500 PRINT @51:" [A]<>[A2]<>[A3]"
2510 PRINT @51:"          ==========================================";
2520 PRINT @51:"================J"
2530 FOR I=1 TO L1
2540 PRINT @51:" ";
2550 NEXT I
2560 PRINT @51: USING 2570:A$,B$,C1
2570 IMAGE FA," in ",FA,3D," GRD.JJ"
2580 RETURN
```

LEBENSLAUF

GEBURT:	Am 28.12.1941 in Amsterdam als Sohn des Prokuristen ALFRED MAMSCH und seiner Frau EDITH geb. WÖLTERSEN; Nationalität: Deutsch
SCHULEN:	Volks- und Realschule in Bergen/Celle, Bremen und Düsseldorf; Abschluß: Mittlere Reife, 1958
LEHRE:	1958-1961 bei Stahl- und Röhrenwerke Reisholz, Düsseldorf; Abschluß: Chemielaborant, 1961
WEHRDIENST:	Okt. 1961 - Sept. 1962
FACHSCHULE:	1962-1965 besuchte ich die Fachschule für Industrie der Stadt Düsseldorf (Abendschule), Abschluß: Chemotechniker, 1965
BERUFSWEG BIS 197o:	Okt. 1962 - Dez. 1964 als Chemielaborant in der oben genannten Lehrfirma. Jan. 1965 - Sept. 197o im Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf.
ABITUR:	Neben meiner Berufstätigkeit besuchte ich das Abendgymnasium der Stadt Düsseldorf und erwarb im Jan. 197o die Hochschulreife.
STUDIUM:	Vom WS 197o/71 an studierte ich Chemie an der Universität Düsseldorf. 1973 absolvierte ich die Vordiplom-, 1976 die Diplomprüfung und bekam das Diplom-Chemiker-Zeugnis nach Anfertigung der Diplomarbeit im Aug. 1977 ausgehändigt. Während meines Studiums war ich Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes.
WEITERER BERUFSWEG:	Seit Sept. 1977 bin ich Verwalter der Planstelle eines wissenschaftlichen Assistenten an der Universität Düsseldorf.
FAMILIE:	Verheiratet; zwei Töchter im Alter von 1o bzw. 13 Jahren.

FOTODRUCK J. MAINZ — Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen